

17-1336
5

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ
НАУЧНОЙ
ФОТОГРАФИИ

V

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
КОМИССИЯ ПО НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ И КИНЕМАТОГРАФИИ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том V

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
НА ЦВЕТОФОТОГРАФИЧЕСКИХ И ЧЕРНО-БЕЛЫХ
МАТЕРИАЛАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва · 1957

118074

Успехи научной
фотографии. Т.5
12-

708
У781
17336
5

Сергей Павлов

118074

778, 3
У-781

Редакционная коллегия:

член-корр. АН СССР *К. В. Чибисов* (отв. редактор),
канд. хим. наук *В. И. Шеберстов* (зам. отв. редактора),
проф. *Е. М. Голдовский*, проф. *Ю. Н. Гороховский*,
проф. *П. В. Коалов*, канд. техн. наук *В. Я. Михайлов*,
проф. *П. Г. Тагер*, проф. *Г. П. Фаерман*



ОТ РЕДАКЦИИ

Настоящий, пятый том «Успехов научной фотографии» выходит в свет в несколько другой обстановке, чем предыдущие тома. В настоящее время, помимо этих сборников, выходит «Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии». В связи с этим перед нашими сборниками встают новые задачи — иные, чем перед журналом. «Успехи научной фотографии» призваны впредь публиковать работы обзорного и общего характера, т. е. работы, дающие информацию не о каком-либо отдельном открытии или об отдельном новом результате в области фотографии, а дающие по возможности полное представление о современном состоянии той или другой проблемы, трактуемой в статье. Статьи настоящего, пятого тома носят такой характер и посвящены некоторым центральным проблемам теории фотографического процесса как на обычных «черно-белых», так и на цветофотографических материалах.

В первой статье излагаются итоги многолетних исследований природы фотографической чувствительности, — проблемы, относящейся к числу фундаментальных и постоянно актуальных проблем как теоретической, так и прикладной фотографии. Во второй статье *К. С. Ляликов* суммирует результаты исследований в области теории физического созревания фотографических эмульсий, т. е. в области той стадии изготовления эмульсий, которая в значительной степени определяет гранулометрические и фотографические свойства эмульсий. В третьей статье дан обзор по вопросам сложной структуры спектра поглощения окрашенных щелочно-галоидных кристаллов. Эти вопросы имеют большое значение для теории фотографического процесса, так как с изучением фотохимического процесса в щелочно-галоидных кристаллах тесно связана одна из важнейших проблем научной фотографии — изучение первичного фотографического процесса и природы скрытого изображения.

Далее следуют пять статей *Г. П. Фаермана* с сотрудниками, посвященных одной теме и составляющих вместе одно целое. В этих статьях излагаются результаты исследований взаимодействия с ионами серебра и с бромистым серебром некоторых органических соединений, оказывающих стабилизирующее действие на фотографические светочувствительные слои. На основании этих исследований сделаны некоторые выводы о механизме действия фотографических стабилизаторов.

Следующие две статьи посвящены методологическим вопросам оценки свойств многослойных цветофотографических материалов и получаемых на них цветных изображений. Первая из них (работа *Ю. К. Вифанского*, *Ю. Н. Гороховского* и *И. Н. Конюшковой*) является очередным (шестым) сообщением из серии исследований по сенситометрии многослойных цветофотографических материалов (другие сообщения этой серии были опубликованы в предыдущих томах «Успехов научной фотографии»). Во второй

статье трактуется вопрос о порогах цветоразличения в концентрационном выражении для изображений на цветной позитивной пленке.

В статье К. И. Мархилевича и В. И. Шеберстова дан критический обзор наиболее важных критериев светочувствительности, предложенных в разное время, в частности, здесь критически рассмотрены критерии отечественной системы сенситометрии ГОСТ-2817-50 и высказаны некоторые соображения о выборе оптимального критерия. В статье С. М. Леви и О. К. Смирнова дан обзор действия смачивателей при поливе фотографических эмульсий.

В статье А. С. Полянского дается описание жизни и деятельности А. Ф. Шорина — одного из изобретателей советской системы оптической звукозаписи.

Сборник завершается статьей, посвященной памяти видного советского ученого, члена-корр. АН СССР, заместителя председателя Комиссии по научной фотографии и кинематографии Академии наук СССР Торичана Павловича Кравца, скончавшегося 21 мая 1955 г. на 80-м году жизни.

К. В. ЧИБИСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Проблема фотографической чувствительности, являясь постоянно актуальной, относится к числу фундаментальных научно-прикладных проблем фотографии. Это вытекает из того, что ее основная цель направлена к изысканию путей повышения светочувствительности фотографических слоев.

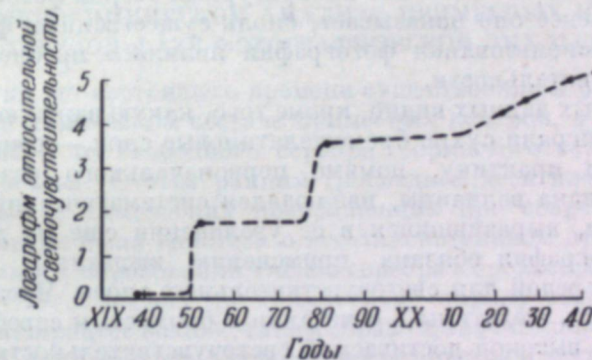


Рис. 1. Рост светочувствительности фотографических материалов за время существования фотографии.

Чтобы показать, что эта проблема действительно является ведущей для прогресса фотографии, следует обратиться к истории усовершенствования фотографических слоев. Для этого необходимо сравнить фотоматериалы прошлого и настоящего по величине их светочувствительности.

Если сопоставить литературные данные [1] об относительной светочувствительности фотоматериалов с начала возникновения фотографии до настоящего времени, то можно развитие фотографии в этом отношении представить в виде графика (рис. 1), на котором по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат логарифмы относительной светочувствительности, причем за единицу принята светочувствительность дагерротипных пластинок.

Можно далее показать, что основным фактором прогресса фотографии действительно являлось усовершенствование фотоматериалов. Для этого достаточно привести сведения (табл. 1) о минимальных выдержках в различные периоды фотографии [2] и сопоставить их с ростом светочувствительности фотоматериалов.

Таблица 1

Пределные возможные выдержки в различные периоды развития фотографии

Периоды развития фотографии	Выдержка, сек.
Дагерротипия (1839)	30 мин.
Мокрый коллодионный процесс (1851) . .	10
Броможелатиновые слои (1878)	1—1/50
Броможелатиновые пластинки (1900) . . .	1/1000
Броможелатиновая пленка (1937)	1/25000

Из таблицы видно, что минимальная выдержка сократилась за время существования фотографии в $450 \cdot 10^3$ раз, тогда как светочувствительность фотоматериалов возросла в $1,8 \cdot 10^5$ раз, следовательно, за счет других усовершенствований фотографического метода, кроме повышения светочувствительности, а именно успехов оптики и техники фотосъемки, произошло уменьшение выдержки приблизительно в 250 раз. Хотя это ни в какой мере не умаляет значение аппаратных сторон фотографического метода, тем не менее оно показывает, сколь существенным фактором для практического использования фотографии являлась проблема фотографической чувствительности.

Из приведенных данных видно, кроме того, какую важную роль в истории фотографии играли сухие броможелатиновые слои, — с введением их в фотографическую практику, помимо первоначального резкого скачка почти в два порядка величины, наблюдался систематический рост светочувствительности, выразившийся в ее увеличении еще на два порядка. Всем этим фотография обязана применению желатины, оказавшейся очень выгодной средой для светочувствительных слоев. Чрезвычайно полезная особенность желатины в сочетании с бромистым серебром обнаруживается, кроме высокой достигаемой светочувствительности, также еще и в том, что такая система позволяет осуществлять изменением условий приготовления весь пройденный фотографией диапазон светочувствительности от 1 до 10^5 .

Из графика усовершенствования фотоматериалов характерно выступает, однако, замедленный рост светочувствительности броможелатиновых слоев, что свидетельствует о своего рода исчерпанности средств повышения этой величины при изготовлении фотографических эмульсий. В связи с этим представляется особо важным подробное изучение природы фотографической чувствительности в целях выяснения возможности дальнейшего повышения этой величины.

В настоящем сообщении подведены итоги многолетнего исследования автора в области проблемы фотографической чувствительности, отдельные результаты которого публиковались в периодической литературе.

Для изучения этой проблемы автор шел по пути физико-химического и химико-фотографического исследования процессов созревания и химической сенсibilизации фотографических эмульсий, изменением условий которых можно достигать различного уровня светочувствительности. Выводы о природе явлений и физической сущности фотографической чувствительности делались на основании сопоставления экспериментальных данных микрохимического анализа, сенситометрических характери-

стик и оптических свойств бромосеребряных желатиновых эмульсий в зависимости от условий созревания и химического воздействия.

Данная работа состоит из четырех частей, в которых последовательно рассматриваются основные стороны и результаты всего выполненного исследования. В первой части рассматривается методика и экспериментальное обоснование микрохимического анализа негаллоидного серебра и серы в твердой фазе эмульсии, поскольку сделанные выводы в значительной степени опирались на эти данные. Во второй части описывается основная закономерность созревания фотографической эмульсии, которая сводится к сопряженности между кинетикой изменения светочувствительности и роста вуали, с одной стороны, и кинетикой накопления в твердой фазе эмульсии свободного серебра, — с другой, и которая доказывает первостепенную роль восстановительного процесса при формировании примесных центров светочувствительности. В третьей части излагаются результаты изучения действия и роли в процессах созревания соединений, содержащих лабильную серу. И, наконец, в четвертой части приводятся данные спектрофотографического исследования восстановительной и сернистой сенсibilизации с целью их сопоставления и выяснения природы и механизма образования примесных центров, обуславливающих изменение светочувствительности эмульсий.

1. О МИКРОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

Как известно, до настоящего времени существовали и разрабатывались три гипотезы о химическом составе примесных центров, а именно рассматривались центры из свободного серебра, сернистого серебра и центры смешанного состава. Самым ранним (последнее десятилетие XIX века) предположением о химических превращениях при созревании фотографической эмульсии была гипотеза о восстановительном процессе под действием желатины и образовании следов серебра в бромосеребряных микрокристаллах [3]. Этот взгляд на химическую сторону созревания как на топохимический процесс возник, таким образом, значительно раньше теории сенсibilизирующих центров. Однако доказательства в пользу серебряной природы центров светочувствительности на первых ступенях развития указанной гипотезы были косвенными и сравнительно примитивными.

Позднее появилась широко известная работа Шеппарда [4], в которой сенсibilизирующая функция желатины ставилась в связь с присутствием в ней соединений с лабильной серой. Исследование сенсibilизирующего действия подобных сернистых соединений привело к предположению о сернистосеребряной природе центров светочувствительности. Доказательствами в пользу этой гипотезы служили, во-первых, образование сернистого серебра при известных условиях химического взаимодействия сернистых сенсibilизаторов с ионами серебра и, во-вторых, реакция, лежащая в основе аналитического метода определения удержанной серы твердой фазой эмульсии. Эти доказательства представлялись столь убедительными, что с начала 30-х годов эта гипотеза получила всеобщее признание как теория сернистосеребряных центров светочувствительности.

Окончательное и бесспорное решение вопроса о составе примесных центров встречало большие экспериментальные трудности вследствие необходимости применять для непосредственного доказательства микрохимические методы параллельного анализа серебра и серы. Основная трудность, состояла, однако, не столько в необходимости использовать особо чувствительные методы анализа, сколько главным образом в том, чтобы иметь

возможность отделять вещество примесных центров не только от общей массы галогенидов серебра, но и от других, не связанных с галоидами соединений. Несколько обнадеживающие в этом отношении соображения, высказанные Шеппардом в 1931 г., остались, однако, экспериментально незавершенными.

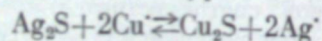
Наметившийся некоторый кризис теории центров светочувствительности был отчасти смягчен успехами квантовой теории механизма образования скрытого изображения Герни и Мотта, так как согласно этой теории центры светочувствительности рассматривались лишь как нарушения кристаллической решетки галогенида серебра, создающие той или иной глубины локальные энергетические уровни. Тем не менее с развитием данной теории вопрос о химической природе центров светочувствительности назревал сам собой, чему способствовало стремление сблизить теорию фотографической чувствительности с практическими задачами эмульсионной технологии.

Таким образом, полное решение вопроса о химической природе примесных центров в эмульсионных микрокристаллах представляет большой теоретический и технологический интерес. До тех пор, пока состав последних оставался не вполне определенным, все имевшиеся соображения по этому поводу должны были рассматриваться скорее как рабочая гипотеза.

Практически задача о химической природе центров может решаться двумя взаимодополняющими способами: с одной стороны, путем изучения реакции ионов серебра с желатиной в растворе, а с другой, — путем параллельных микроанализов серы и негалогидного серебра в твердой фазе эмульсии. Следует заметить, что первое направление имеет существенное значение по той очевидной причине, что образование примесных центров должно происходить в результате топомеханических реакций бромистого серебра с активными микрокомпонентами желатины, т. е. такими структурными группами или примесями, которые обладают химическим сродством к ионам серебра. Для исследования данного вопроса А. А. Титов и И. М. Ратнер [6] разработали специальную микроаналитическую методику, которая позволяла отдельно определять общее количество прореагировавших с желатиной ионов серебра и количество сернистого серебра. Эта методика основана на потенциометрическом титровании и заключается в следующем.

К раствору желатины известной концентрации прибавляется титрованный раствор азотнокислого серебра и реакционная смесь выдерживается в термостате при 80° в течение различного времени. Для прекращения взаимодействия ионов серебра с желатиной в реакционную смесь прибавляется ледяная уксусная кислота, после чего производятся указанные определения. Общее количество прореагировавших ионов серебра определяется при помощи потенциометрического титрования с серебряным электродом. Для этого в реакционную смесь вводится титрованный раствор иодистого калия, избыток которого обратно оттитровывается азотнокислым серебром.

Сущность метода определения сернистого серебра заключалась в потенциометрическом титровании ионов серебра, вытесненных из сернистого серебра ионами одновалентной меди по уравнению:



Эта реакция практически протекает до конца при условии низкой активной концентрации ионов серебра, что может быть достигнуто прибавлением избытка ионов иода.

На рис. 2 приведены типичные результаты кинетики взаимодействия ионов серебра с одним из образцов желатины. Подобные кривые были по-

лучены также в случае других образцов, что указывает на качественно общий характер процессов, протекающих в таких реакционных смесях. Из графика видно, что образование сернистого серебра (см. кривую Ag_2S) происходит с постепенно и монотонно убывающей скоростью. Вместе с тем наличие кривой, построенной по разности между общим количеством прореагировавших ионов серебра и количеством сернистого серебра (см. кривую Ag), указывает, что взаимодействие ионов серебра с желатиной заключается не только в образовании сернистого серебра. Чтобы установить природу других продуктов реакций, следует прежде всего обратить внимание на форму кривой Ag . Ее сложная форма заставляет предположить, что, кроме образования Ag_2S , протекают по крайней мере еще две

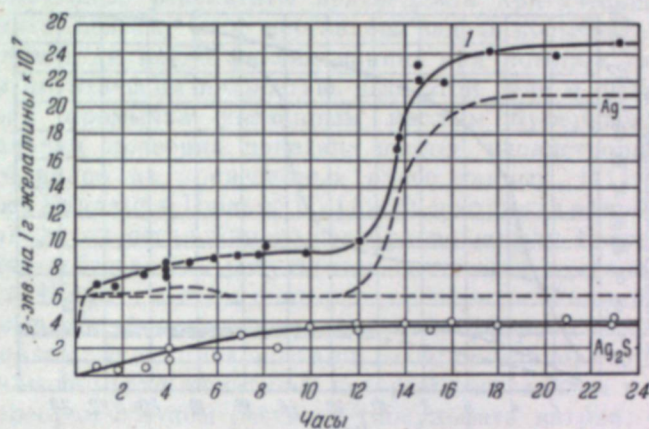


Рис. 2. Кинетика взаимодействия желатины с ионами серебра (ось абсцисс — время выдерживания реакционной смеси в термостате; ось ординат — количество продуктов реакции).

1 — общее количество прореагировавших ионов серебра;
кривая Ag_2S — количество сернистого серебра;
кривая Ag — разность между кривой 1 и кривой Ag_2S .

реакции: одна, заканчивающаяся относительно быстро и обуславливающая возникновение горизонтальной площадки на рассматриваемой кривой, и другая, выявляющаяся лишь после некоторого индукционного периода и напоминающая автокаталитический процесс.

В некоторых опытах было замечено, что начало подъема верхней части кривой Ag характерно совпадает с возникновением очень неустойчивой зеленой или красной окраски реакционной смеси, быстро переходящей при дальнейшем выстаивании в темносерый оттенок. В связи с известным фактом окраски серебряных золь было сделано предположение, что верхняя часть кривой Ag соответствует восстановительному процессу. Чтобы убедиться в справедливости такого предположения, в раствор желатины перед прибавлением азотнокислого серебра вводился золь металлического серебра. Результаты наблюдения кинетики взаимодействия ионов серебра с желатиной в присутствии коллоидного серебра приведены на рис. 3, на котором для удобства сравнения изображены также кривые контрольного опыта (см. рис. 2). Сопоставление кривых показывает, что золь серебра действительно вызывает ускорение процесса и не оказывает заметного влияния на скорость образования сернистого серебра. Иными словами, этот опыт подтверждает образование серебра и автокаталитический механизм реакции восстановления.

Что касается нижнего участка кривой Ag, то появление его следует, по-видимому, объяснять образованием термически устойчивых серебряно-желатиновых комплексов, возникающих в самом начале смешивания раствора ионов серебра с желатиной и обуславливающих прочно удерживаемые эмульсионными микрокристаллами адсорбционные слои, описанные в литературе [7].

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты, имеющие общий характер, с достаточной убедительностью показывают, что при взаимодействии ионов серебра с желатиной в условиях гомогенной среды возникают по меньшей мере три параллельных процесса: 1) образование сернистого серебра, протекающее с постепенно уменьшающейся скоростью;

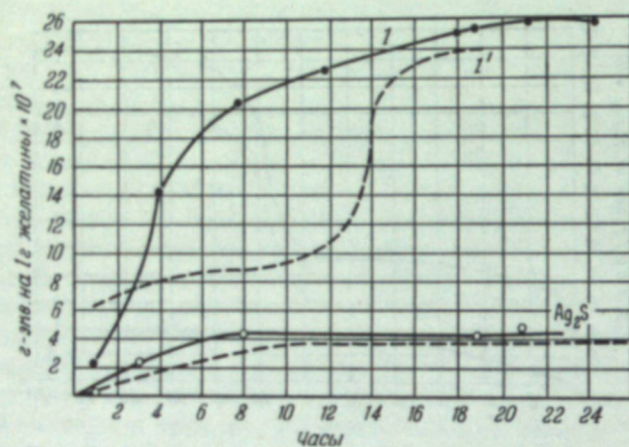


Рис. 3. Влияние золи серебра на кинетику взаимодействия желатины с ионами серебра (обозначения осей те же, что на рис. 2).

I — общее количество прореагировавших ионов серебра в присутствии золи серебра (приготовленного электрораспылением); I' — контрольный опыт (см. рис. 2); кривые Ag_2S (сплошная и пунктирная) — количество сернистого серебра, соответственно, в присутствии золи и в контрольном опыте.

2) образование свободного серебра, протекающее по автокаталитическому закону; 3) образование термически устойчивых комплексных соединений ионов серебра с желатиной, не диссоциирующих на ионы даже в эквивалентной точке потенциометрического титрования ($pAg = 8,0$).

Все эти процессы приводят к очень небольшим выходам (порядка 10^{-6} г-экв. на 1 г желатины) и обуславливаются присутствующими в различных желатинах качественно одинаковыми микрокомпонентами.

Для осуществления второго, основного пути определения химического состава примесных центров были использованы два описанные в литературе микроаналитические метода: общее количество негаллоидного серебра определялось при помощи несколько измененного метода Вейгерта и Люра [8], а удержанная твердой фазой сера определялась по методу Шенпарда и Гудсона [9]. Существенной особенностью метода определения негаллоидного серебра является (после удаления галогенида серебра щелочным раствором тиосульфата и промывки) дополнительная промывка геля кислотным ацетатным буферным раствором ($pH = 4,6$).

Разработка и введение этой операции в микроаналитический метод были осуществлены в результате указаний об остающихся в геле осциллирующих количествах серебряно-тиосульфатных комплексов, которые завышают

истинное содержание негаллоидного серебра. Наиболее серьезные возражения по поводу метода Вейгерта и Люра были высказаны Аренсом и Эггертом [10], которые, хотя и получили при проверке этого метода вполне совпадающие данные, тем не менее они считали, что анализ показывает завышенное количество негаллоидного серебра. Ими было также указано, что неудаляемые промыванием геля остатки серебряно-тиосульфатных комплексов зависят от образца желатины и продолжительности созревания.

Для выяснения вопроса о возможных «загрязнениях», т. е. по существу для учета систематических погрешностей метода анализа, нами были проведены соответствующие «глухие» опыты. Они заключались в выдерживании геля желатины в растворе тиосульфата натрия, насыщенного бромистым серебром. Полученные результаты подтвердили критические замечания Аренса и Эггерта; поэтому была поставлена задача подыскать такие условия промывания геля после фиксирования, при которых «загрязнения» удалялись бы практически полностью. Для этой цели и была применена дополнительная промывка указанным кислотным буферным раствором. Экспериментальная проверка показала вполне удовлетворительные результаты, что видно из приведенных ранее данных [11].

Тем не менее Баллард и Цюльке [12] снова поставили вопрос о достоверности микроанализов негаллоидного серебра по методу Вейгерта и Люра и на основании собственных результатов высказали сомнение по поводу наших данных. В связи с этим повторно проверялось влияние дополнительного промывания геля эмульсии ацетатной буферной смесью и результаты сравнивались с «глухими» опытами. Было показано, что после дополнительной промывки геля желатины, который настаивался в насыщенном бромистым серебром 5%-ном растворе тиосульфата натрия, серебро, составляющее «загрязнение», титрованием не обнаруживается: для титрования применялись н. /80 000—н. / 50 000 растворы иодистого калия, а объемы титруемых растворов брались от 4 до 30 мл. Во всех случаях с дополнительной промывкой скачок потенциала не наблюдался.

Полные результаты повторной проверки микроаналитической методики приведены в табл. 2 для «глухих» опытов и в табл. 3 — для опытов определения негаллоидного серебра в эмульсии (в разные моменты второго созревания с применением простой и комбинированной промывки геля). Эти опыты, очевидно, ставились с целью показать эффективность кислотной промывки: если последняя действительно является радикальным средством

Таблица 2

Определение количества «загрязнений», удерживаемых желатиной

1 г геля содержит 0,0710 г сухой желатины; общий объем реакционной смеси в каждом опыте 50 мл; для титрования бралось 6 мл

Навеска геля желатины, г	Объем н. /16 000 КJ. пошедшего на титрование, мл	Найдено г-10 ⁴ Ag на 1 г сухой желатины
4,58	0,40	0,2
4,22	0,10	0,2
5,03	0,12	0,2
5,14	0,08	0,1
5,06	0,56	0,8

удаления «загрязнений», то следовало ожидать, что разность анализов с простой и комбинированной промывкой будет близка к величине систематической погрешности по данным «глухих» опытов. Как видно из полученных результатов, это ожидание, вопреки сомнениям американских исследователей, снова оправдалось.

Таблица 3

Определение негаллоидного серебра в эмульсии в разные моменты второго созревания

1 г геля эмульсии содержит 0,0615 г сухой желатины; общий объем реакционной смеси в каждом опыте 50 мл; для титрования бралось 2 мл

Время созревания, часы	Простая промывка			Комбинированная промывка			Удалено кислой промывкой, $г \cdot 10^4$ Ag на 1 г сухой желатины
	навеска геля эмульсии, г	объем н./16 000 КЛ, пошедшего на титрование, мл	найден Ag на 1 г сухой желатины, $г \cdot 10^4$	навеска геля эмульсии, г	объем н./16 000 КЛ, пошедшего на титрование, мл	найден Ag на 1 г сухой желатины, $г \cdot 10^4$	
0,5	5,05	0,24	1,3	5,12	0,12	0,6	0,7
3,0	4,85	0,29	1,6	4,89	0,16	0,9	0,7
5,0	4,84	0,50	2,8	4,81	0,30	1,7	1,1
7,0	4,81	0,40	2,3	4,82	0,28	1,6	0,7
8,5	4,81	0,52	2,9	4,83	0,36	2,0	0,9

Приведенные экспериментальные данные показывают, что 1 г применявшейся сухой желатины способен (в виде геля) удерживать $0,3 \cdot 10^{-4}$ г серебра, составляющего неотмываемый остаток серебрено-тиосульфатных комплексов. Вместе с тем при синтезе эмульсии, в случае той же желатины, дополнительная кислая промывка удаляет $0,8 \cdot 10^{-4}$ г серебра. Близкое совпадение указанных количеств серебра свидетельствует о достаточной эффективности кислой промывки в смысле удаления «загрязнений» в результате фиксации.

Тем не менее основное затруднение микроаналитического исследования примесных центров остается неустранимым, так как химическим анализом определяется общее количество серебра, входящего в негаллоидное серебро неизвестного состава. Бесспорным, по-видимому, является один вывод: примесные центры образуют только незначительную долю общего количества негаллоидного серебра. Иными словами, в этом отношении приходится присоединиться к соображениям, высказанным Аренсом и Эггертом. Какой же смысл имеют тогда микроаналитические данные о негаллоидном серебре?

Произведенное нами обширное исследование действительно показало, что руководствоваться отдельными абсолютными значениями микроанализов негаллоидного серебра практически бесплодно. Напротив, весьма ценные выводы могут быть получены, если изучать кинетику накопления негаллоидного серебра в процессе созревания эмульсии, сопоставляя эти данные с изменениями светочувствительности и ростом вуали (рис. 4). Многочисленные опыты по кинетике заставили прежде всего обратить внимание на две общие особенности: во-первых, на существование более или менее продолжительного индукционного периода в начальной стадии химического созревания и, во-вторых, на автокаталитический характер роста негаллоидного серебра после прохождения светочувствительности через максимум.

Для качественной расшифровки кинетических кривых весьма показательными являются сравнительно небольшие изменения уровня «площадки», соответствующей индукционному периоду: количество негаллоидного серебра в этой области колеблется для различных образцов желатины и условий синтеза эмульсий в пределах $1,0 \cdot 10^{-6}$ — $2,0 \cdot 10^{-6}$ г-экв. серебра на 1 г сухой желатины, хотя микроаналитический метод позволяет определять значительно меньшие количества. Это обстоятельство, вместе с опытом окислительной десенсибилизации эмульсии [13] и облучения инфракрасными лучами после фотолиза [14], понижающими в том и другом случае содержание негаллоидного серебра до указанного уровня в индукционном периоде, заставляет считать, что основную массу негаллоидного серебра в индукционном периоде составляют термически устойчивые серебрено-желатиновые комплексы, прочность которых подтверждается работами по адсорбции желатины на эмульсионных микрокристаллах [7].

Вместе с этим другие наблюдения указывают, что автокаталитическая часть кривой негаллоидного серебра выражает ход образования свободного серебра, когда его количество становится выше уровня серебрено-желатиновых комплексов. В качестве подтверждающих это фактов можно привести следующие

экспериментальные данные: во-первых, совпадение не только качественное (по общему характеру процесса), но и количественное, предельных значений на кинетических кривых Ag в случае микроанализов твердой фазы и опытов взаимодействия желатины с ионами серебра [14]; во-вторых, уменьшение индукционного периода образования негаллоидного серебра при введении в конце первого созревания восстановителя — гидразина [15], что свидетельствует об автокаталитическом механизме восстановительного процесса и, в-третьих, отсутствие автокаталитического «скачка» на кинетической кривой негаллоидного серебра при введении в начале второго созревания соли золота (рис. 5).

Таким образом, приведенные соображения дают основание сделать вывод о том, что свободное серебро образуется на «фоне» основной массы термически устойчивых комплексов и оно начинает обнаруживаться микроанализом лишь после достижения эмульсией максимального значения светочувствительности и начала резкого роста вуали. Оказалось при этом, что кривая роста вуали подобна кривой накопления негаллоидного серебра. Это указывает, что резкий рост вуали связан с автокаталитической стадией

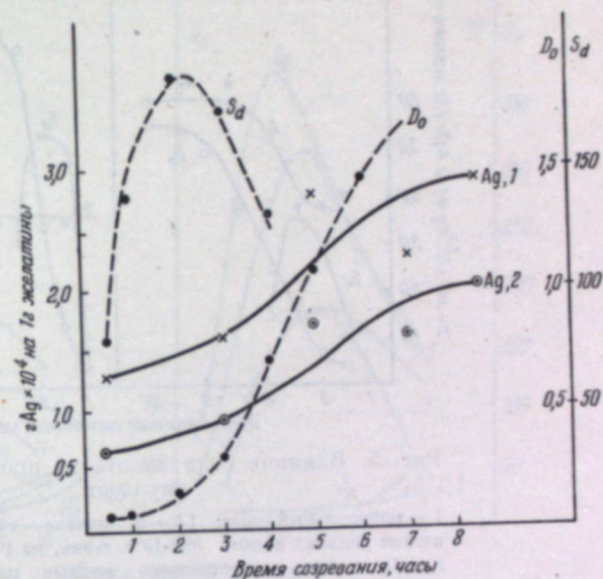


Рис. 4. Изменение светочувствительности (кривая S_d), вуали (кривая D_0) и негаллоидного серебра (кривые Ag, 1 и 2) в процессе созревания эмульсии (ось абсцисс — время второго созревания; кривая Ag, 1 — промывание водой; кривая Ag, 2 — дополнительная обработка ацетатным буферным раствором).

образования свободного серебра. Вместе с тем соответствие «площадки» на кривой негалоидного серебра с областью возрастания светочувствительности до максимума свидетельствует о существенном значении для процессов химического созревания индукционного периода образования свободного серебра, который обязательно предшествует автокаталитической стадии. К этому необходимо добавить, что многочисленные сопоставления [14] кинетических кривых негалоидного серебра с кривыми изменения светочувствительности и роста вуали позволили обнаружить их постоянную

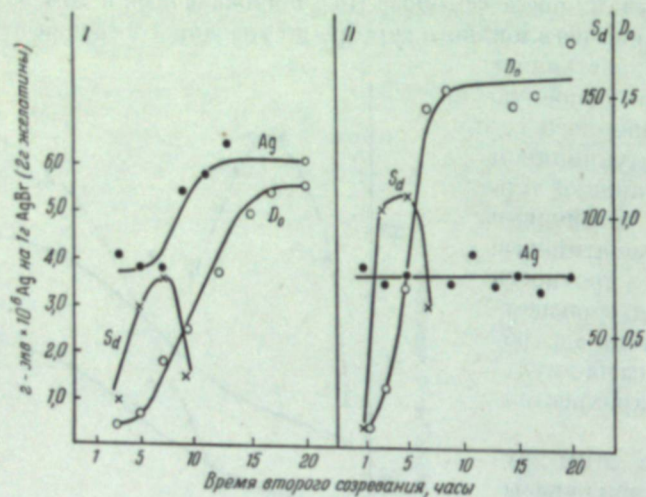


Рис. 5. Влияние соли золота на процесс созревания эмульсии.

I — контрольный опыт; II — в начале второго созревания введен роданид золота ($0,6 \cdot 10^{-4}$ г-экв. на 1 г AgBr). Кривые S_d , D_0 и Ag — соответственно кривые изменения светочувствительности, вуали и негалоидного серебра.

и закономерную взаимосвязь в противоположность сере, кинетика удерживания которой не показала никакой закономерности в отношении указанных величин в процессе второго созревания.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты приводят к выводу, что микроаналитический метод исследования примесных центров представляет большую ценность при условии его использования для наблюдения кинетической картины химического созревания. При таком применении он действительно дает возможность решать некоторые вопросы качественной стороны образования или разрушения примесных центров в стадии химического созревания фотографической эмульсии. При этом необходимо указать, что применение дополнительной кислоты промывки ацетатным буферным раствором имеет значение лишь как средство устранения колебаний в анализах, происходящих от недостаточной и неодинаковой промывки геля эмульсии водой после фиксирования.

В связи с изложенным нельзя не заметить, что возражения Балларда и Цюльке не являются обоснованными и проистекают, по-видимому, из недостаточного знания наших работ.

2. О СОПРЯЖЕННОСТИ МЕЖДУ ПРОЦЕССАМИ ИЗМЕНЕНИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ, РОСТА ВУАЛИ И ОБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА ПРИ СОЗРЕВАНИИ ЭМУЛЬСИЙ

Для изучения данного вопроса были поставлены опыты синтеза эмульсий с изменением условий в широких пределах, а именно изменялся состав эмульсий (бромистые и иодобромистые эмульсии), условия осаждения и рекристаллизации твердой фазы (аммиачные и безаммиачные; мелкозернистые и крупнозернистые эмульсии) и, наконец, условия второго созревания (применялись различные образцы желатины, варьировалась тем-

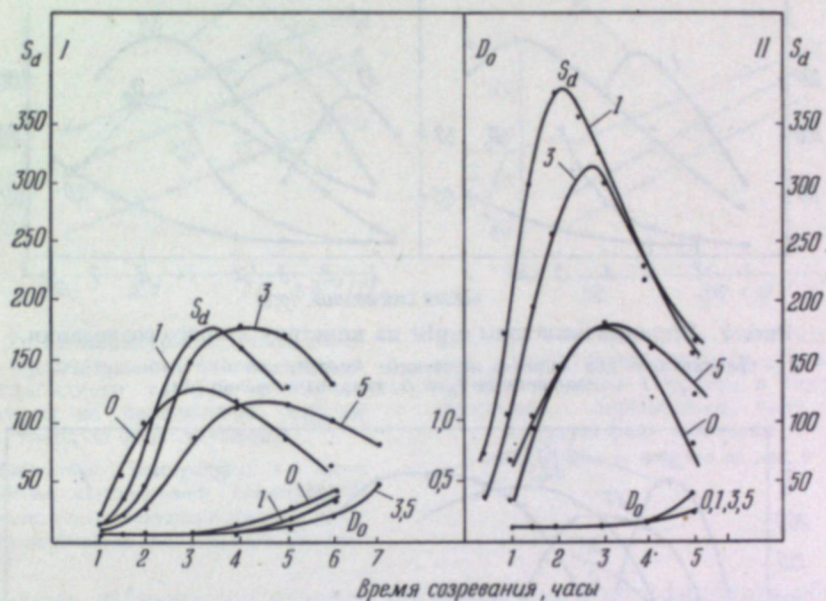


Рис. 6. Влияние на кинетику второго созревания количества иодида. I — мелкозернистая эмульсия; II — крупнозернистая эмульсия (количество иодида (мол. %) указано около каждой кривой S_d и D_0).

пература и концентрация ионов брома). На протяжении второго созревания брались пробы эмульсии, которые подвергались сенситометрическому испытанию и микроанализу на негалоидное серебро.

Из большого числа экспериментальных данных [16] здесь приведены лишь основные примеры, поскольку принципиальная сторона картины оставалась одинаковой и в других случаях. На рис. 6 и 7 показаны результаты, характеризующие фотографическую картину кинетики второго созревания, т. е. взаимосвязь между изменением светочувствительности и вуалеобразованием при различных условиях синтеза эмульсий. На рис. 8 кривые изменения светочувствительности и роста вуали сопоставлены с кривыми образования негалоидного серебра при разных температурах.

Для более убедительного показа неразрывной связи между изучавшимися процессами было предпринято исследование температурной зависимости скорости их протекания [17]. Рассматривая вначале изменение светочувствительности, вуалеобразование и накопление серебра в стадии второго созревания как изолированные, не связанные друг с другом процессы, можно построить для каждого из них температурную зависимость скорости, как это принято в исследованиях химической кинетики и некоторых физических процессов. Во всех случаях и для всех рассмотренных процессов

было установлено, что температурная зависимость скорости имеет линейный характер (т. е. подчиняется уравнению Аррениуса). На рис. 9 и 10 приведены относящиеся сюда экспериментальные результаты. Они показывают, что прямые температурной зависимости скорости достижения максимальной светочувствительности и скорости роста вуали во всех

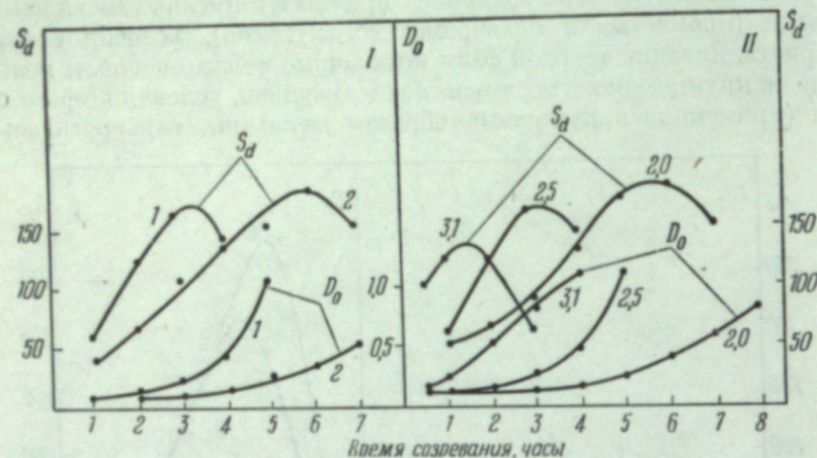


Рис. 7. Влияние желатины и rBv на кинетику второго созревания. I — сравнивались два образца желатины: «медленная» — 2 и «быстрая» — 1; II — около кривых S_d и D_0 указаны значения rBv .

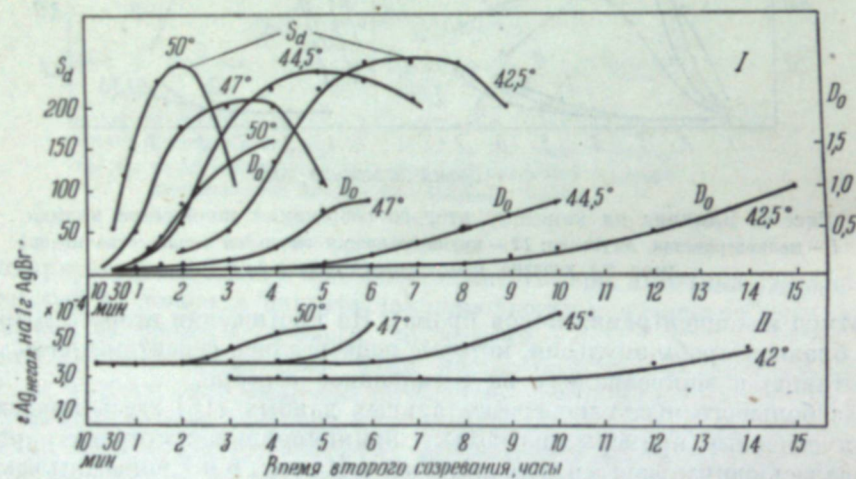


Рис. 8. Кинетика изменения светочувствительности, вуали и негаллоидного серебра при разных температурах. I — кривые S_d и D_0 ; II — кривые Ag.

случаях оказываются параллельными. Вместе с тем прямая температурной зависимости скорости образования серебра на поверхности твердой фазы лишь в некоторых случаях (а именно, когда на твердой фазе практически не обнаруживается сера) оказывается параллельной прямой двух других процессов.

Таким образом, рассмотрение фотографической и химической сторон второго созревания прежде всего показывает четкое и постоянное сохранение сопряженности кинетических кривых для светочувствительности и вуали; никакие изменения условий первого и второго созревания не нарушают этой закономерности. Существование сопряженности между этими

процессами, вытекающей из их физико-химической сущности, еще более убедительно подчеркивается ходом температурной зависимости; температурные коэффициенты того и другого процесса для каждой эмульсии имеют всегда одинаковое значение.

Что же касается взаимосвязи рассмотренных процессов с процессом образования серебра в стадии второго созревания, то при постоянном подобии между кинетическими кривыми вуали и серебра все же выявляется более сложная картина. В отдельных случаях наблюдается полная сопряженность между всеми тремя процессами, на что указывает параллельный ход прямых температурной зависимости скорости этих процессов.

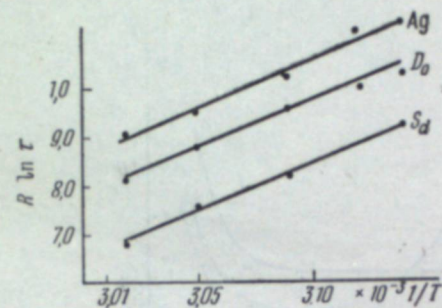


Рис. 9. Температурная зависимость для светочувствительности, вуали и негаллоидного серебра в случае желатины, не передающей серу на твердую фазу эмульсии.

T — абсолютная температура; τ — время достижения максимальной светочувствительности, соответствующей вуали и некоторого количества негаллоидного серебра

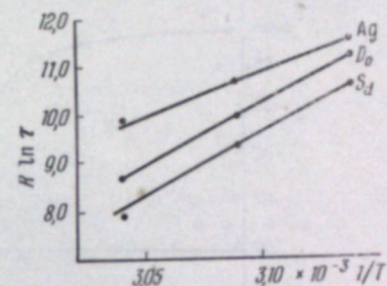


Рис. 10. Температурная зависимость для светочувствительности, вуали и негаллоидного серебра в случае желатины, передающей серу на твердую фазу эмульсии.

Обозначения те же, что на рис. 9

Однако чаще наблюдается отличие температурного коэффициента образования серебра от температурного коэффициента двух других процессов. Это объясняется тем, что общее количество негаллоидного серебра, определяемое микрохимическим анализом, вовсе не указывает в отдельности на количество свободного серебра. Кроме того, нельзя утверждать, что даже при одинаковом количестве свободного серебра будут получаться эмульсии, тождественные с точки зрения состояния и фотографической активности примесных центров. Тем не менее существование строгой сопряженности между изменением светочувствительности и вуалеобразованием, с одной стороны, и наличием подобия между кривыми вуали и серебра, — с другой, доказывают, что изменение указанных фотографических величин обусловлено протеканием одного общего процесса, а именно восстановительного.

Поскольку химическое созревание протекает также в стадии первого созревания и образующиеся внутренние центры играют существенную роль, повышая или понижая «потолок» светочувствительности эмульсионного слоя [18], представлялось естественным поставить вопрос о наличии некой неразрывной связи между образованием серебра в первом созревании и влиянием этого процесса на максимальную светочувствительность (S_{\max}) и соответствующую плотность вуали (D_0) во втором созревании.

При изучении этой стороны вопроса было показано [19], что прогрессивное образование внутренних центров путем увеличения интенсивности освещения эмульсии в стадии первого созревания действительно ведет

к сопряженному изменению максимальной светочувствительности и соответствующей вуали. Однако сопряженность в данном случае имеет иной характер.

В целях полного выяснения этой зависимости представлялось важным сопоставить изменения фотографических величин с ростом серебра, образующего внутренние центры [20]. Для этого эмульсия в начале первого созревания освещалась с изменением интенсивности светового потока в широких пределах. Во втором созревании брались пробы для сенсито-

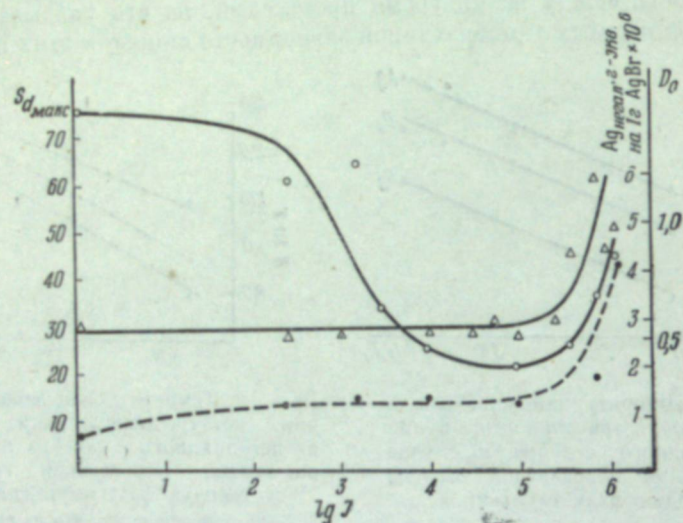


Рис. 11. Изменение максимальной светочувствительности (во втором созревании), соответствующей вуали и негаллоидного серебра в зависимости от интенсивности освещения эмульсии в первом созревании (ось абсцисс — логарифмы освещенности в лк)

○ — $S_{d_{\max}}$; ● — D_0 ; △ — Ag негал.

метрического испытания, а в начале второго созревания проводился микрохимический анализ негаллоидного серебра. Полученные результаты изображены на рис. 11, на котором приведены кривые негаллоидного серебра, образующегося в первом созревании, и кривые изменения светочувствительности (S_{\max}) и соответствующей вуали (D_0) в зависимости от интенсивности освещения эмульсии в первом созревании. Из этих данных видна обратная картина сопряженности для фотографических величин и подобие кривых негаллоидного серебра и вуали.

Сопоставление только что приведенной сопряженности с сопряженностью второго созревания позволяет сформулировать общий закон изменения свойств при созревании фотографической эмульсии: экстремальное значение светочувствительности всегда совпадает с началом резкого роста вуали и с окончанием индукционного периода для негаллоидного серебра. Существование обратности кривых светочувствительности заставляет вместе с тем принять следующее положение: если увеличение числа и рост поверхностных центров ведет к прохождению светочувствительности через максимум, то в случае внутренних центров это вызывает обратный ход изменения (S_{\max}).

Причина такого неоднозначного изменения светочувствительности заключается, по-видимому, в нарастающей конкуренции между отно-

сительно крупными серебряными центрами за обладание фотоэлектронами или, по Митчеллу, атомами серебра и в изменении активности центров в процессе их роста.

3. О РОЛИ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СОЗРЕВАНИИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

В целях выяснения природы топохимических превращений при химическом созревании и их влияния на изменения фотографических свойств проводилось, как было указано, сопоставление химико-аналитических данных с фотографическими [14]. Полученные результаты привели к выводу, что непосредственное влияние на фотографические свойства эмульсии оказывает восстановительный процесс, который может ускориться под действием сернистых соединений желатины. Было показано [6], что с увеличением количества серы, удерживаемой твердой фазой эмульсии в случае различных образцов желатины, наблюдается ускорение химического созревания, т. е. уменьшение времени достижения максимальной светочувствительности и сокращение индукционного периода для вуали и негаллоидного серебра.

Для доказательства общности этого положения были поставлены специальные опыты [21], подтвердившие аналогичное действие сенсibilизаторов Шеннарда. На рис. 12 приведены результаты опыта (с тиосульфатом натрия) в виде семейства кривых изменения светочувствительности, роста вуали и данных химического анализа негаллоидного серебра и удерживаемой серы. Эти кривые показывают зависимость указанных величин от времени второго созревания при разных температурах. Если сопоставить эти результаты с контрольным опытом (рис. 8), то легко обнаружить следующие особенности действия типичного сенсibilизатора Шеннарда:

1) ускорение химического созревания как в отношении образования негаллоидного серебра, так и изменения фотографических свойств, причем

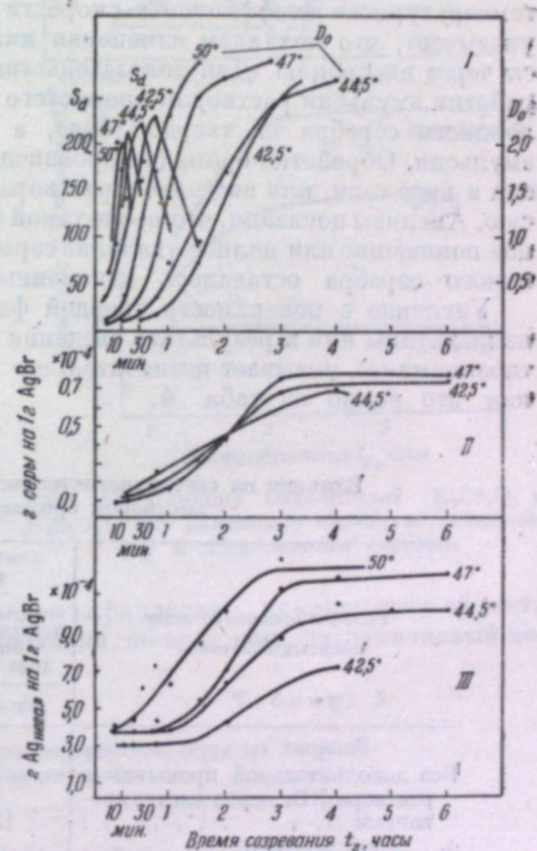


Рис. 12. Кинетика изменения светочувствительности, вуали, негаллоидного серебра и серы при разных температурах в присутствии соединений с лабильной серой.

I — кривые S_d и D_0 ; II — кривые серы; III — кривые Ag; в начале второго созревания введен тиосульфат натрия в количестве $6 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г желатины или 0,5 г AgBr; контрольные опыты — см. рис. 8.

сопряженность кинетики изменения всех величин не нарушается от введения тиосульфата;

2) постоянство максимальной светочувствительности независимо от присутствия тиосульфата;

3) незначительное влияние температуры на кинетику удерживания серы твердой фазой эмульсии.

Подобное же действие оказывают и другие сернистые соединения (производные тиомочевины), а также сульфид натрия.

Таким образом, все сернистые соединения, способные взаимодействовать с твердой фазой эмульсии, вызывают одинаковый эффект: ускоряют второе созревание, в результате ускорения восстановительного процесса, и не влияют на максимальную светочувствительность. Низкое значение температурного коэффициента скорости перехода серы на твердую фазу указывает, что механизм изменения кинетики созревания осуществляется через адсорбцию. Для доказательства было изучено [21] влияние обработки эмульсии раствором бромистого калия на количество серы и негаллоидного серебра на твердой фазе, а также на светочувствительность эмульсии. Обработка бромидом производилась или путем промывки эмульсии в виде геля, или введением раствора бромида в расплавленную эмульсию. Анализы показали, что после такой обработки наблюдается значительное понижение или полное удаление серы. Вместе с тем содержание негаллоидного серебра оставалось неизменным.

Удаление с поверхности твердой фазы эмульсии серы, удержанной из желатины или в результате введения сернистых соединений (например, тиозинамина), вызывает незначительное изменение светочувствительности, как это видно из табл. 4.

Таблица 4

Влияние на светочувствительность обработки эмульсии раствором бромистого калия

Условия экспонирования политых пластинок	Светочувствительность после введения в эмульсию при S_{\max} раствора бромистого калия		
	контрольный опыт (без KBr)	введено в 50 мл 4 мл 2 н. KBr	введено в 50 мл 4 мл 3 н. KBr
	pBr = 2,90	pBr = 1,0	pBr < 1,0
Без дополнительной промывки в растворе KBr перед экспониро- ванием	125	40	25
С дополнительной промывкой в 0,001 н. KBr перед экспониро- ванием	120	115	105

Для сравнения были поставлены опыты [18] удаления негаллоидного серебра путем прибавления в эмульсию окислителей (1,2 мл 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$ или 0,3 мл 0,1 н. $K_2S_2O_8$ на 50 мл эмульсии, куда прибавлялось, кроме того, 2,5 мл ледяной уксусной кислоты). После выдерживания эмульсии в течение 30 мин. при 50° поливались пластинки, которые сушились и подвергались сенситометрическому испытанию; параллельно проводились микроанализы негаллоидного серебра и серы. Полученные результаты пока-

заны на рис. 13, на котором изображены кривые изменения светочувствительности и образования негаллоидного серебра; в табл. 5 приведены анализы серы (при четырех часах второго созревания).

Из этих данных видно, что бихромат калия окисляет все негаллоидное серебро, находящееся на поверхности эмульсионных микрокристаллов, но не удаляет полностью серу с твердой фазы, причем окисление серебра ведет не только к сильному понижению, но и сохранению постоянного низкого значения светочувствительности.

Представлялось важным выяснить возможность ускоряющего влияния в стадии второго созревания других не содержащих серу соединений. Для этого было исследовано [22] действие гидразина при введении его с момента начала второго созревания. Оказалось, что в данном случае также наблюдается ускорение химического созревания. В случае применения различных образцов желатины ранее было показано, что сернистые соединения вызывают неодинаковый эффект ускорения, то же было обнаружено и при введении с начала второго созревания гидразина. На рис. 14 показано для двух образцов желатины действие гидразин-сульфата и тиозинамина: из этих данных виден параллелизм ускоряющего эффекта того и другого соединения, указывающий, по-видимому, на одинаковый механизм ускорения.

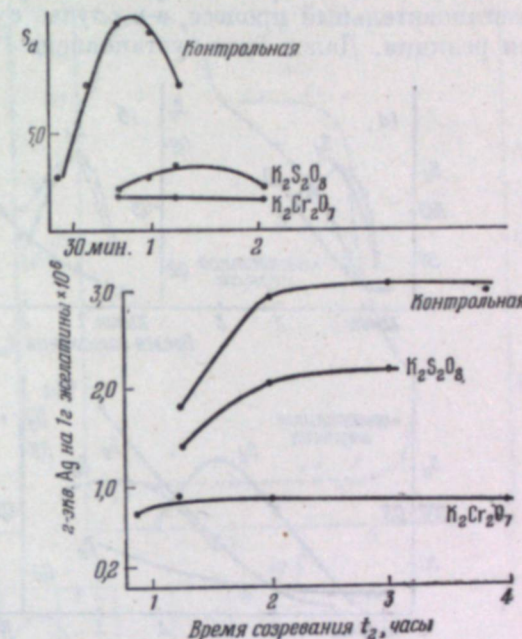
Рис. 13. Влияние окислителей ($K_2Cr_2O_7$ и $K_2S_2O_8$) на изменение светочувствительности и негаллоидного серебра.

Таблица 5

Влияние окислителей на содержание серы на твердой фазе эмульсии

Условия окисления эмульсии	Количество серы в 1 г AgBr, г-эв · 10 ³
Контрольный опыт (введена уксусная кислота)	5,50
Окисление персульфатом калия	4,68
Окисление бихроматом калия	2,30

Учитывая своеобразную роль внутренних центров, образующихся в стадии рекристаллизации твердой фазы эмульсии, а также отличные условия среды (большой избыток бромида и в случае аммиачного метода

высокое значение рН), следует ожидать иную и более сложную картину действия сернистых соединений и гидразина при введении их в реакционную смесь первого созревания. В связи с этим изучалось образование внутренних центров в результате химического созревания в стадии рекристаллизации твердой фазы эмульсии. Прежде всего было показано, что при введении гидразина в первом созревании при аммиачном методе имеет место восстановительный процесс, а в случае сульфида — количественная обменная реакция. Далее было установлено [15], что при введении гидразина

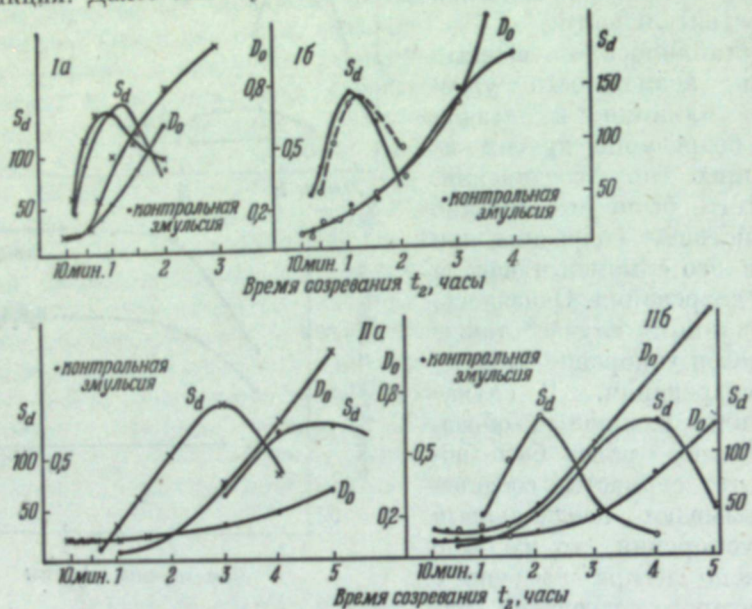


Рис. 14. Влияние на процесс второго созревания гидразинсульфата ($2,0 \cdot 10^{-3}$ г на 1 г желатины или 0,5 г AgBr) и тиозинамина ($5,0 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г желатины или 0,5 г AgBr) в случае разных образцов желатины.

Ia и IIa — опыты с гидразином; Ib и IIb — опыты с тиозинамином

сульфата в конце первого созревания (за 15 мин. до отделения твердой фазы) наблюдается ускорение второго созревания и тем большее, чем больше было введено гидразина. Такое влияние объясняется образованием на поверхности эмульсионных микрокристаллов большого числа серебряных зародышей, которые в процессе второго созревания частично вырастают до оптимально активных центров светочувствительности.

Для полноты картины представляло интерес использовать для усиления центрообразования в стадии рекристаллизации введение в реакционную смесь с начала первого созревания, с одной стороны, восстановителя гидразина, а с другой, — сернистых соединений [23]. Для этого готовились бромосеребряные эмульсии, причем в раствор желатины и бромистого калия перед эмульсификацией вводились различные количества гидразинсульфата, тиосульфата натрия и сульфида натрия. Второе созревание таких эмульсий проводилось до достижения максимальной светочувствительности. Полученные результаты изображены на рис. 15 в виде кривых зависимости $S_{d_{\max}}$ от количества введенного реагента. Если сравнить между собой влияние на $S_{d_{\max}}$ различных способов воздействия на процесс центрообразования в стадии первого созревания, в том числе и действие фотолиза (см. рис. 11), то легко видеть следующее различие: введение гидразина

вызывает, начиная от минимальной концентрации, сразу падение $S_{d_{\max}}$; при фотолизе наблюдается вначале медленное, затем ускоряющееся понижение этой величины; при введении же сульфида или тиосульфата натрия сначала наблюдается рост $S_{d_{\max}}$ и последующее уменьшение светочувст-

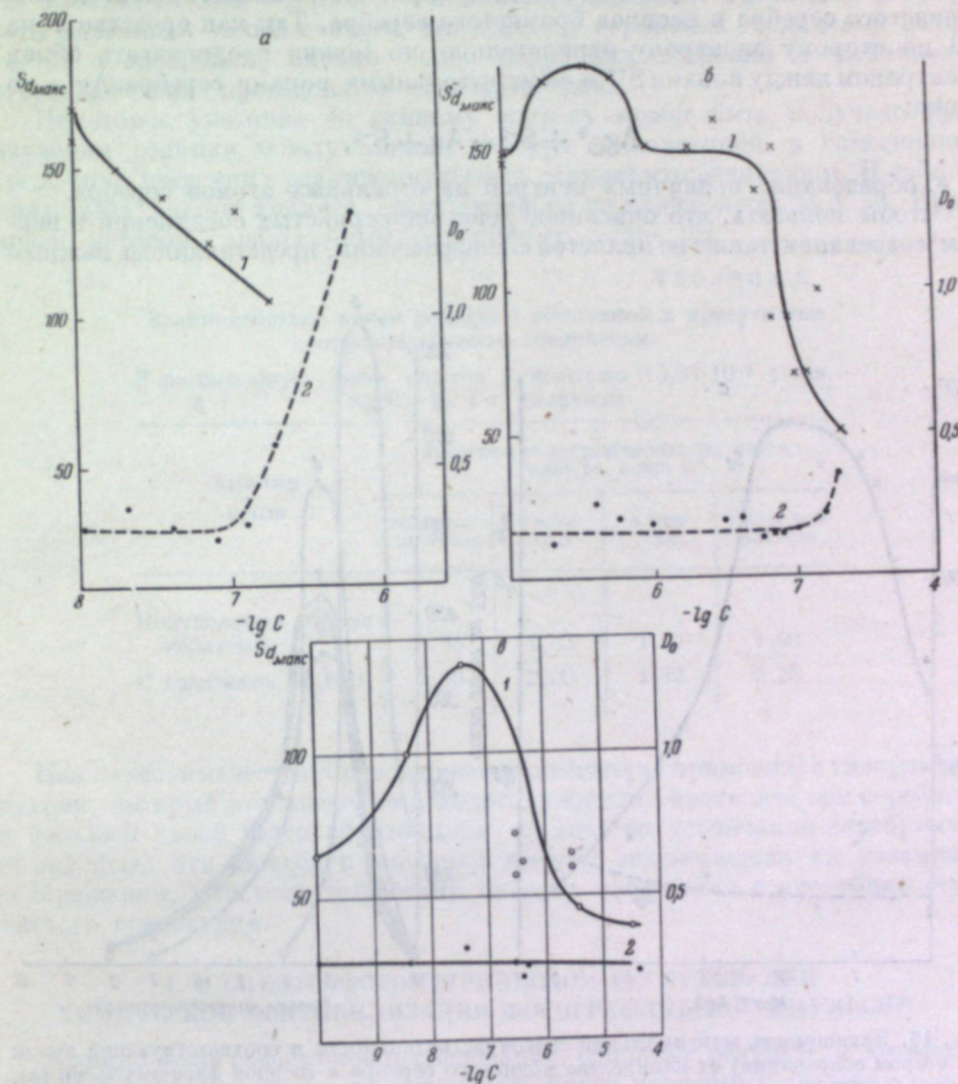


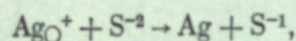
Рис. 15. Зависимость максимальной светочувствительности и соответствующей вуали (во втором созревании) от количества гидразинсульфата (a), тиосульфата натрия (б) и сульфида натрия (в); C — молярная концентрация реагента.

1 — светочувствительность; 2 — плотность вуали.

вительности. Такое различие, надо полагать, находится в связи со скоростью образования внутренних центров и вызывается, с одной стороны, их топографией, а с другой, — размерами.

Таким образом, ни действием гидразина, ни фотолизом в первом созревании не удается повысить максимальную светочувствительность, поскольку не удается создать достаточную концентрацию с выгодной топографией наиболее полезных внутренних центров, которые предохраняли

бы фотоэлектроны от рекомбинации с атомами брома. Такая выгодная топография полезных внутренних центров может достигаться при некоторой концентрации сульфида или тиосульфата натрия в реакционной смеси первого созревания. В случае малых концентраций сульфида переход ионов S^{-2} в решетку эмульсионных микрокристаллов аналогичен введению сернистого серебра в расплав бромистого серебра. Так как сродство иона S^{-1} ко второму электрону отрицательно, то можно предполагать обмен электроном между ионами S^{-2} и междуузельными ионами серебра Ag^{\oplus} по схеме:



т. е. образование первичных центров из отдельных атомов серебра.

Чтобы показать, что описанное действие сернистых соединений в первом созревании также не является специфическим, представлялось важным

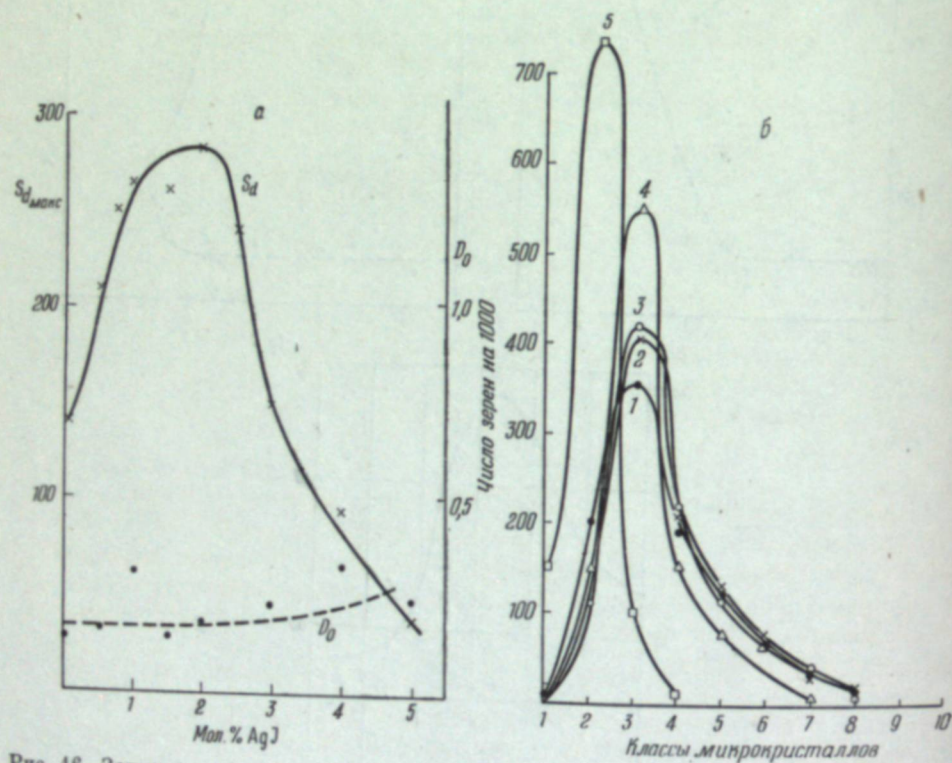


Рис. 16. Зависимость максимальной светочувствительности и соответствующей вуали (во втором созревании) от количества иодистого серебра в твердой фазе эмульсии (а); на рис. б приведены кривые распределения эмульсионных микрокристаллов по величине для доказательства, что увеличение светочувствительности зависит от образования внутренних центров.

1 — контрольная эмульсия; 2 — 1 мол. % AgI; 3 — 2 мол. % AgI; 4 — 3 мол. % AgI; 5 — 5 мол. % AgI.

выяснить возможность аналогичного влияния в стадии первого созревания веществ, не содержащих серу. Опыты, результаты которых изображены на рис. 16, показали [24], что подобное действие оказывают ионы иода: с увеличением их концентрации наблюдается, при практически постоянной дисперсности твердой фазы эмульсии, повышение максимальной светочувствительности, указывающее на оптимальное образование первичных центров, не отличающихся по свойствам от тех, которые создаются при введении в эмульсию сульфида или тиосульфата натрия.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные дают основание считать, что сера сама по себе (в виде ионов в решетке бромистого серебра) не влияет на фотографическую чувствительность и что сернистые соединения, ускоряя созревание, специфическим действием не обладают. Их влияние сходно, например, с влиянием гидразина. Описанные результаты позволяют также считать, что действие сернистых соединений начинается с адсорбции, однако более подробных сведений о механизме этого действия проведенные опыты не дают.

Некоторое указание по данному вопросу может быть получено при изучении реакции между ионами серебра и желатиной в гомогенной среде (при введении в реакционную смесь сернистого соединения). В табл. 6 приведены данные анализа, выполненного по нашей просьбе А. Л. Карповой методом, аналогичным описанному выше [6].

Таблица 6

Взаимодействие ионов серебра с желатиной в присутствии серосодержащего соединения

В реакционную смесь опытов прибавлено $13,33 \cdot 10^{-6}$ г-экв. $AgNO_3$ на 1 г желатины

Характер опыта	Количество прореагировавших ионов серебра, г-экв $\cdot 10^4$			
	общее количество	в виде Ag_2S	в виде Ag	в виде комплексов
Контрольный (чистая желатина)	3,56	1,53	1,03	1,00
С введением $Na_2S_2O_3$	5,30	2,00	1,13	2,20

Как видно, в качестве серосодержащего вещества применялся тиосульфат натрия, который при введении в желатину вместе с азотнокислым серебром в большей своей части образовывал термически устойчивые серебряные комплексы. Эти данные в некоторой степени подтверждают высказанные соображения, что топохимический процесс начинается с адсорбции сернистого соединения.

4. О СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

Химико-фотографическое исследование, основные результаты которого были рассмотрены выше, не могло дать более подробных сведений о характере влияния сернистых соединений, так как микроанализ показывал лишь общее количество адсорбированного вещества и ничего не мог сказать о дальнейшей судьбе сернистых соединений на твердой фазе эмульсии. В связи с этим представляло интерес подвергнуть сравнительному изучению восстановительную и сернистую сенсibilизацию, непосредственно наблюдая происходящие при этом топохимические процессы, что, как предполагалось, можно было осуществить при помощи спектрофотометрического метода Е. А. Кириллова [25]. Выгодная сторона этого метода состоит в том, что, будучи дифференциальным и чрезвычайно чувствительным, он позволяет непосредственно судить об изменениях в совокупности эмульсионных микрокристаллов, происходящих именно под действием изучаемого физического или химического агента.

Метод химической сенсibilизации был избран как средство для искусственного создания примесных центров, причем для исследования применялась бромосеребряная высокодисперсная (липпмановская) эмульсия. Выбор этой эмульсии объяснялся двумя соображениями: во-первых, тем, что вследствие большой дисперсности и, следовательно, сильно развитой поверхности твердой фазы можно было ожидать более резко выраженный эффект химической сенсibilизации, и, во-вторых, тем, что вследствие очень малой светочувствительности этих слоев уменьшалась опасность действия измерительного света в спектрофотометрической установке.

Химическая сенсibilизация производилась действием восстановителей — гидразина и сернистых соединений: тиомочевины и тиосульфата натрия и осуществлялась путем погружения в соответствующие растворы при 20° в течение 10 мин. воздушно-сухих очень тонких слоев липпмановской эмульсии, нанесенных на стеклянные пластинки (2×4 см). Рецепт и техника приготовления эмульсии и полива пластинок была заимствована из исследований Е. А. Кириллова [25]. Сенсibilизации подвергалась половина пластинки; после обработки, промывания и сушки препарат закреплялся в препаратодателе перед выходной щелью монохроматора. 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 J_n/J_0 — интенсивностей света, прошедшего через необработанную и обработанную половинки. Легко видеть, что примененная в данном методе дифференциальная схема позволяет исключить влияние собственного поглощения и рассеяния света микрокристаллами бромистого серебра, следовательно, указанная величина, принимаемая за меру поглощения, определяется в основном только оптическими свойствами примесных центров, образующихся именно в результате химической сенсibilизации. Измерения производились в области длин волн 400—800 мμ с интервалами между точками наблюдения в 2,5—5 мμ.

Были проведены [26] три серии опытов: во-первых, детальные измерения спектра поглощения при обработке слоев растворами гидразина и тиомочевины; во-вторых, изучение влияния концентрации (в щелочном растворе) на спектр поглощения и на фотографические свойства липпмановских слоев и, в-третьих, изучение действия сернистых соединений при собственном значении pH раствора. В последних двух сериях спектрофотометрирование производилось (в целях сокращения времени) методом сглаженных кривых: измерения велись при более широкой выходной щели и с большими интервалами (через 10—20 мμ).

Спектрофотометрирование эмульсионного слоя, обработанного в растворе гидразина (собственное pH, концентрация $0,75 \cdot 10^{-3}$ М/л), показало, что его спектр поглощения характеризуется хорошо выраженной тонкой структурой, т. е. состоит из большого числа узких полос. При хранении слоя, обработанного гидразином, его спектр постепенно расширяется в длинноволновую область. При действии на слой липпмановской эмульсии тиомочевины в щелочном растворе (pH = 10,17 — буферная смесь с содой), в случае малой концентрации ($0,3 \cdot 10^{-7}$ — $0,3 \cdot 10^{-5}$ моля/л) также наблюдается появление спектра поглощения с тонкой структурой и теми же положениями максимумов узких полос.

В табл. 7 положения полос поглощения при обработке слоев гидразином и тиомочевинной сопоставлены со спектрами фотохимической окраски галогенидов серебра, скрытого изображения, первичных центров и напылений серебра в вакууме по данным измерений Е. А. Кириллова и его со-

трудников [25, 27]. Из этого сопоставления видно практически точное совпадение положений максимумов полос, что свидетельствует об идентичности спектров во всех перечисленных способах воздействия на бромосеребряные слои.

Таблица 7

Максимумы поглощения (при λ в мμ) в спектре бромосеребряной эмульсии после различных воздействий

Фотохимическая окраска	Скрытое изображение	Первичные центры	Обработана гидразином	Обработана тиомочевинной	Фотохимическая окраска	Скрытое изображение	Первичные центры	Обработана гидразином	Обработана тиомочевинной
404	401	402	403	400	555	555	555	550	555
409	—	—	410	403	571	570	570	565	565
416	416	415	415	415	585	—	—	583	580
422	422	422	420	423	595	595	595	595	600
432	432	431	428	430	617	615	615	615	618
441	441	441	443	440	636	635	635	635	635
450	450	450	450	450	651	650	650	645	—
461	463	463	465	460	670	671	671	670	665
471	471	471	470	—	696	695	695	688	690
480	480	480	480	480	710	710	710	710	700
490	490	490	—	495	720	720	720	—	720
501	500	500	503	505	730	730	730	730	—
521	521	521	518	518	750	750	750	745	750
541	541	541	—	540					

Описанные результаты позволяют сделать следующие выводы: во-первых, несмотря на очевидное различие в механизме образования элементарного серебра путем фотолиза и химического восстановления, в обоих случаях формируются одинаковые по своей структуре серебряные центры; во-вторых, отсутствие какого-либо отличия в спектре поглощения при действии тиомочевины на эмульсионный слой указывает на образование в данном случае центров, одинаковых по своей природе с первичными центрами эмульсии и с центрами, возникающими под действием гидразина; в-третьих, наблюдающееся при хранении слоев, обработанных в растворе гидразина, расширение спектра и появление максимумов в длинноволновой области свидетельствует об образовании со временем хранения более крупных серебряных частиц.

Для изучения влияния концентрации при восстановительной сенсibilизации слои липпмановской эмульсии обрабатывались в растворах гидразина с концентрацией $0,75 \cdot 10^{-3}$ моля/л и с концентрациями в 4, 8 и 32 раза меньшими (т. е. в пределах $0,23 \cdot 10^{-4}$ — $0,75 \cdot 10^{-3}$ М/л) при pH = 10,17. На рис. 17 приведены кривые спектров поглощения, образовавшихся в результате действия гидразина. Из них видно, что по мере увеличения концентрации гидразина наблюдается не только усиление интенсивности светопоглощения, но и расширение спектра в длинноволновую область.

Фотографическое испытание показало, что обработанные гидразином слои при проявлении не обнаруживают даже следов вуали, однако после экспонирования выявляется увеличение их светочувствительности, как это видно из табл. 8.

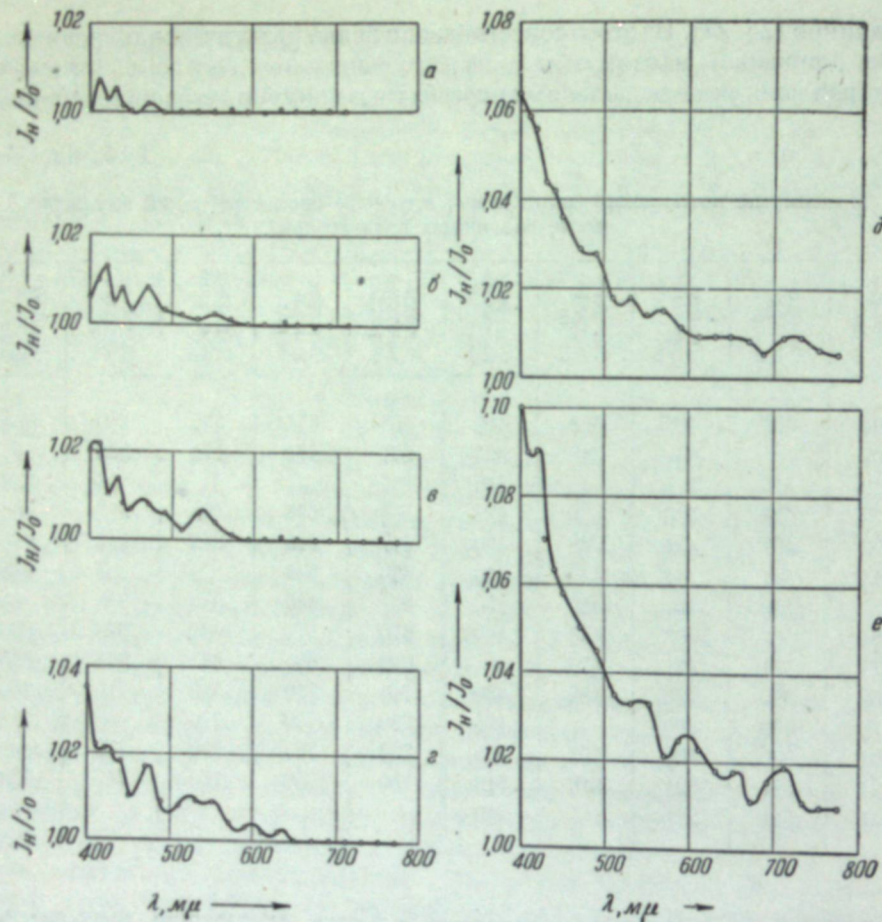


Рис. 17. Кривые спектра поглощения слоев липмановской AgBr — эмульсии, обработанных в растворе гидразинсульфата разной концентрации ($C = 7,5 \cdot 10^{-4}$ М/л) при pH = 10,17.
 а — буферный раствор; б — $C = 1/32$; в — $C = 1/16$; г — $C = 1/8$; д — $C = 1/4$; е — $C = 1$.

Таблица 8

Изменение оптической плотности и светочувствительности слоев липмановской эмульсии при обработке в растворе гидразина разной концентрации, C

Относительное значение C	0	$1/32$	$1/8$	$1/4$	1
Оптическая плотность (при одинаковой экспозиции)	0,1	0,39	1,15	1,36	1,36
Светочувствительность ($S_{отн}$)	1	4	12	14	14

Таким образом, эта серия опытов показывает, что физическая сущность сенсбилизации гидразином заключается в образовании серебряных центров, причем с увеличением концентрации раствора наблюдается увели-

чение их числа и размеров. 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 спектрофотометрический метод позволил обнаружить повышающее светочувствительность изменение в слое.

Параллельно было проведено, в целях сравнения, ускоренное старение слоев липмановской эмульсии. Для этого препараты необработанной липмановской эмульсии нагревались в термостате при 52° в течение 5 и 25 час. Непосредственно после нагревания измерялись спектры поглощения, кривые которых приведены на рис. 18, и производилось фотографическое испытание, которое показало отсутствие вуали и повышение светочувствительности после 5 час. нагревания в 2 раза и после 25 час. — в 3 раза. Спектры поглощения обнаруживали картину, подобную той, которая на-

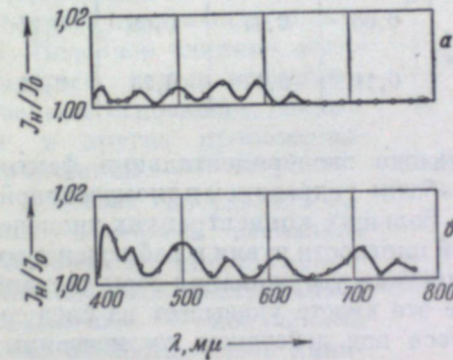


Рис. 18. Кривые спектра поглощения слоев липмановской эмульсии, нагревавшихся в термостате при 52° .
 а — 5 час.; б — 25 час.

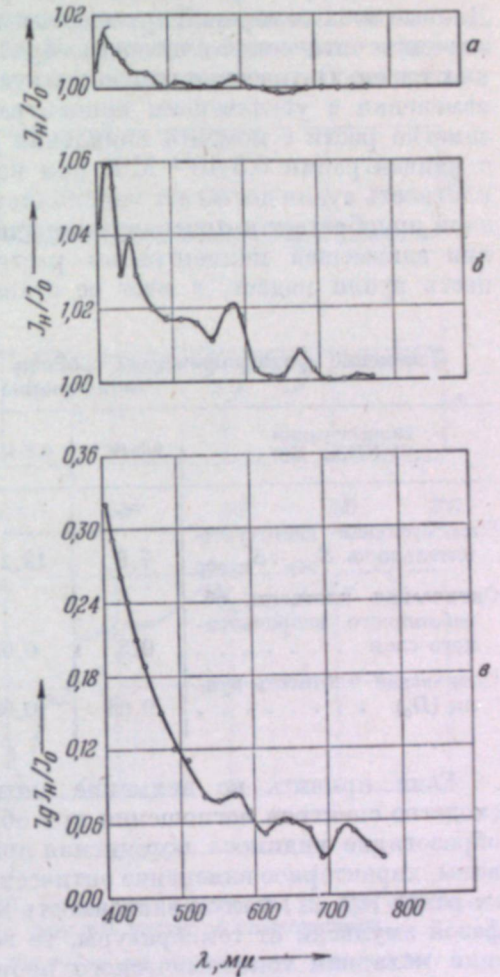


Рис. 19. Кривые спектра поглощения слоев липмановской эмульсии, обработанных в растворе тиомочевины разной концентрации при pH = 10,17.
 а — $0,3 \cdot 10^{-7}$ М/л; б — $0,3 \cdot 10^{-2}$ М/л; в — $0,3 \cdot 10^{-1}$ М/л.

блюдалась 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 сенсбилизации, имеющей место в стадии второго созревания.

В следующей серии опытов слои липмановской эмульсии обрабатывались в щелочных растворах тиомочевины (pH = 10,17), причем концентрация менялась в пределах от $0,3 \cdot 10^{-7}$ до $0,3 \cdot 10^{-2}$ М/л. При увеличении концентрации раствора выше $0,3 \cdot 10^{-2}$ М/л наблюдается видимое потемнение слоя.

а спектр характеризуется резким возрастанием поглощения в сторону коротких длин волн (рис. 19).

Параллельное измерение фотографических свойств показало неоднозначное изменение светочувствительности: с момента появления видимого потемнения светочувствительность резко падает, практически до нуля. Данные этих измерений приведены в табл. 9, в которой, кроме того, даны значения оптической плотности обработанных непроявленных и проявленных слоев. Оптическая плотность вуали (D_0) показывает характерный ход изменения с увеличением концентрации тиомочевинны: вуаль начинает заметно расти с момента появления видимого потемнения, т. е. начиная с концентрации $0,3 \cdot 10^{-5}$ М/л; при концентрации $0,3 \cdot 10^{-3}$ М/л оптическая плотность вуали достигает максимального значения, при этом проявленный слой приобретает интенсивную коричневую окраску (дихроическую вуаль); при наивысшей концентрации раствора тиомочевинны оптическая плотность вуали падает, а цвет ее становится желтым.

Таблица 9

Изменение фотографических свойств липпмановских слоев под действием тиомочевинны (рН=10,17)

Концентрация $CS(NH_2)_2$, М/л	$0,3 \cdot 10^{-1}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
Относительная светочувствительность $S_{обр} : S_{необр}$	7,6	12,2	5,0	2,9	0	0
Оптическая плотность обработанного непроявленного слоя	0,5	0,05	0,06	0,07	0,08	0,12
Оптическая плотность вуали (D_0)	0,06	0,08	0,11	0,17	0,73	0,24

Если принять во внимание следующие экспериментальные факты: сходство спектров поглощения при обработке гидразином и тиомочевинной, образование видимого потемнения при больших концентрациях тиомочевинны, характерное изменение оптической плотности вуали и наблюдавшуюся ранее [13, 21] малую зависимость кинетики удерживания серы твердой фазой эмульсии от температуры, то все это вместе указывает на следующий механизм топохимического процесса под действием тиомочевинны, вызывающего сначала сенсibilизацию, а с повышением концентрации — десенсibilизацию: адсорбция тиомочевинны, образование адсорбированных ионов S^{2-} и внедрение их в решетку микрокристаллов бромистого серебра (по схеме, рассмотренной на стр. 24).

Выделяющиеся атомы серебра не только образуют новые центры, но и вызывают рост существовавших первичных центров, в результате создаются более благоприятные условия для образования скрытого изображения. Но как только, с повышением концентрации тиомочевинны, появляются адсорбированные кристаллические скопления или пленки сернистого серебра (с присущей ему решеткой), то, будучи электронным полупроводником, оно вызывает резкую десенсibilизацию, по-видимому, вследствие образования сначала «ловушек» фотоэлектронов, а затем полного экранирования эмульсионных микрокристаллов. Подтверждением последней стадии является картина вуалеобразования, из которой видно, что при концентрации тиомочевинны $0,3 \cdot 10^{-2}$ М/л бромистое серебро практически полностью превратилось в Ag_2S .

Обработка слоев липпмановской эмульсии в растворах тиомочевинны при собственном значении рН вызывает, начиная с некоторой концентрации, образование «обращенного спектра» (рис. 20), имеющего также тонкую структуру. Характерно при этом, что «обращение» начинается с длинноволновой области и распространяется с постепенным «углублением» в сторону коротких длин волн. Обращение при дифференциальном методе спектрофотометрирования указывает на разрушение первичных центров. Это явление находится в согласии с описанной в литературе способностью тиомочевинны уничтожать серебряную дихроическую вуаль и обесцвечивать красители в присутствии серебра [28].

Разрушение первичных центров подтверждается сенситометрическими данными, показавшими, что «обращение» спектра сопровождается десенсibilизацией эмульсионного слоя. Так, при концентрации тиомочевинны $0,3 \cdot 10^{-6}$ М/л, когда еще наблюдался малой интенсивности нормальный спектр, светочувствительность слоя несколько увеличилась, при концентрации же $0,3 \cdot 10^{-2}$ М/л она упала практически до нуля. Подобное влияние, отличающееся лишь в количественном отношении, показали и другие производные тиомочевинны.

Действие тиосульфата натрия оказалось несколько отличным. На рис. 21 приведены кривые спектрального поглощения, полученные после обработки слоев липпмановской эмульсии растворами тиосульфата трех концентраций при рН = 10,17. Как видно из кривых, в этом случае наблюдалось «обращение» спектра также и в щелочной среде. Можно предполагать, что при действии тиосульфата натрия происходит не только разрушение первичных центров, но и «травление» (частичное растворение) поверхности эмульсионных микрокристаллов, в результате чего обнажаются более реакционноспособные грани. Возможно, что в этом и заключается ускоряющее действие тиосульфата на химическое созревание.

Характерно, что картину, подобную действию сернистых соединений, дала обработка липпмановских слоев раствором иодистого калия (рис. 22): при $C = 0,3 \cdot 10^{-2}$ М/л наблюдалось «обращение» спектра и уменьшение светочувствительности (приблизительно на 30%); при $C = 0,3 \cdot 10^{-5}$ М/л появлялось слабое поглощение и незначительное увеличение светочувствительности (приблизительно на 25%); при $C = 0,3 \cdot 10^2$ М/л возникло видимое желтое окрашивание и резкое увеличение поглощения в фиолетовой

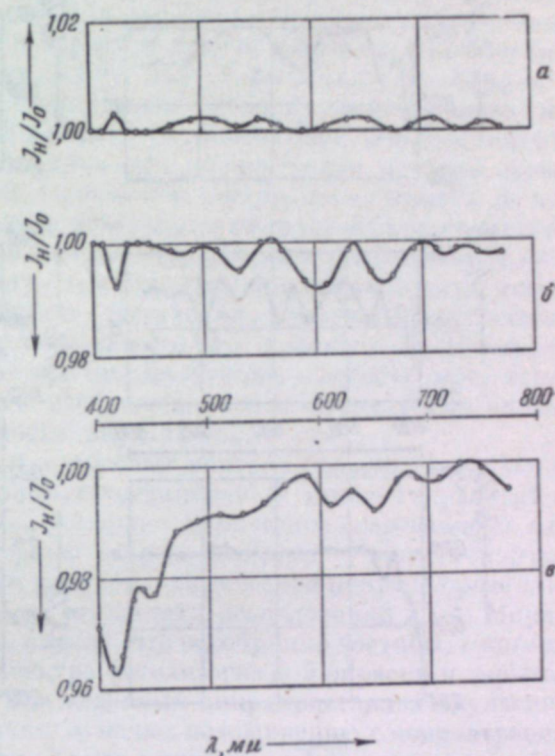


Рис. 20. То же, что на рис. 19, но при собственном рН раствора тиомочевинны. а, б и в — те же концентрации тиомочевинны, что и на рис. 19.

части спектра, указывающее на образование иодистого серебра, при этом наблюдалась сильная десенсибилизация ($S_{отн} = 0,08$).

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 светочувствительности — более резко действуют центры

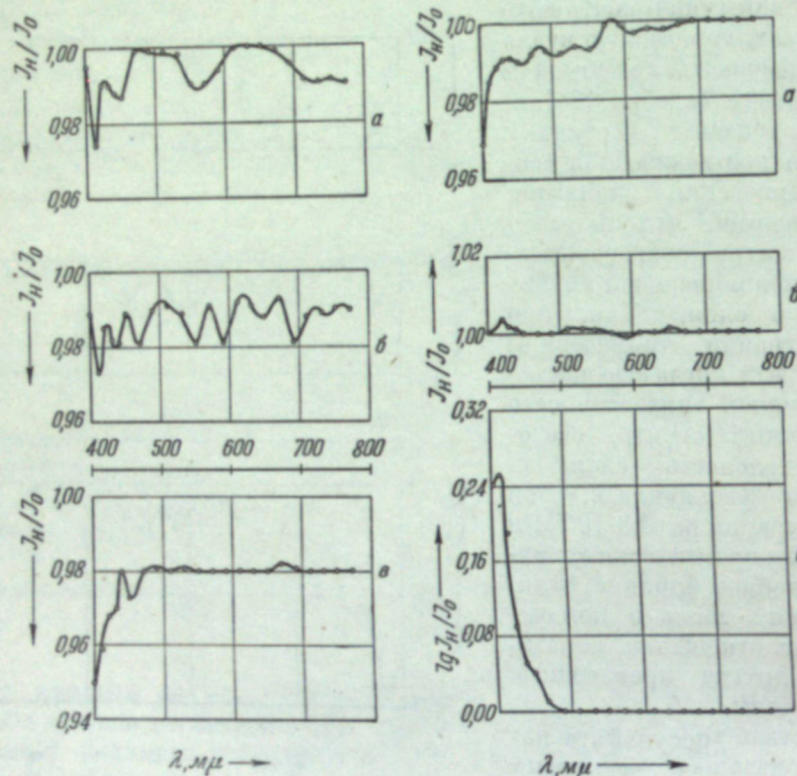


Рис. 21. Кривые спектра поглощения слоев липпмановской эмульсии, обработанных в растворе тиосульфата натрия разной концентрации при рН = 10,17. а, б и в — те же концентрации тиосульфата, что и на рис. 19.

с коротковолновыми полосами поглощения. В связи с этим следует указать, что имеются факты, которые позволяют предполагать существование в эмульсионных микрокристаллах двух групп центров с качественно различными свойствами. Ранее нами выдвигался топографический признак различия [18], теперь необходимо, по-видимому, добавить к этому функциональное различие.

Принимая во внимание концепцию Митчелла [29] о значении «положительных дырок» и суммируя все экспериментальные данные, можно внести следующие дополнения к вопросу о механизме светочувствительности. В эмульсионных микрокристаллах существуют две группы примесных центров: во-первых, атомные мелкие серебряные центры, образующиеся при нормальном синтезе эмульсии в стадии первого созревания,

т. е. главным образом на внутренних дислокациях кристаллов — это акценторы «положительных дырок» и атомов брома; во-вторых, относительно крупные аморфные серебряные центры, расположенные преимущественно на поверхности (наружной, или в микрополостях, трещинах и дислокациях, выходящих на поверхность кристалла) — это акценторы фотоэлектронов или (по Митчеллу) атомов серебра. Существование двух групп центров следует понимать как следствие своеобразной кривой их распределения по величине (числу атомов), а именно, по причине специфических условий образования центров в первом и втором созревании кривая распределения будет, по-видимому, иметь два обособленных максимума.

В отношении влияния на светочувствительность можно думать, что обе группы центров взаимозаменяемы, т. е. повышение светочувствительности может достигаться увеличением или концентрации центров первой группы, или активности второй. Однако эти центры, по-видимому, не взаимозаменяемы по своим функциям: центры второй группы быстрее (вероятнее) достигают критического состояния, превращаясь в результате своего роста, в центры, инициирующие процесс проявления; эмульсионные микрокристаллы с такими центрами и составляют скрытое изображение. Центры же первой группы, предохраняя фотоэлектроны от рекомбинации, поскольку они связывают «положительные дырки», способствуют, таким образом, образованию скрытого изображения, т. е. существенно влияют на уровень светочувствительности эмульсионного слоя.

Высказанные соображения о примесных центрах позволяют несколько по-иному толковать роль сернистых соединений (а также гидразина) во втором созревании: эти вещества ускоряют химическое созревание за счет увеличения концентрации в первую очередь атомных — мелких центров.

В дополнение к приведенным выводам о химической природе примесных центров следует еще сослаться на результаты исследований Е. А. Кириллова [25]. Он также приходит к выводу, что серебряные частицы, с которыми связана тонкая структура спектра фотохимической окраски и скрытого изображения, имеются уже в неосвещенных микрокристаллах эмульсии и притом в концентрациях, не слишком малых по сравнению с концентрацией частиц в скрытом изображении. Такие частицы, еще не имеющие свойств металлического серебра, являются центрами светочувствительности как внешними, так и внутренними. При освещении относительно крупные внешние серебряные центры находятся в преимущественных условиях возможности роста, в результате чего они могут достигать некоторого предела, когда режим в таких частицах становится неустойчивым. Кроме того, центры всех размеров обладают фотоэлектрическими свойствами, а также фотохимической активностью, что подтверждается явлением выцветания [30]. Эти свойства, указывающие на возможность проявления серебряными центрами электроно-донорной функции, должны также учитываться при рассмотрении механизма фотографической чувствительности.

Приведенные данные позволяют высказать некоторые соображения о причине перерастания серебряных центров в центры вуали в процессе созревания и возникновения каталитической активности у центров светочувствительности при экспонировании. Поскольку известно, что каталитически активными свойствами обладают такие состояния или структуры, которые при данных условиях являются термодинамически неустойчивыми, то отсюда следует, что общая причина высокой активности катализатора находится в связи с его избыточным потенциалом. По мере роста аморфной серебряной частицы увеличивается вероятность ее перестройки в кристаллическую с образованием металлической связи, т. е. аморфное

состояние делается с ростом частицы все менее и менее термодинамически устойчивым. Поэтому можно высказать предположение, что именно аморфные частицы серебра с некоторого критического размера являются активными каталитическими центрами, инициирующими процесс проявления. Каталитическая активность таких центров определяется той энергией, которая выделяется при перегруппировке атомов в частице так, чтобы ее потенциальная энергия принимала наименьшее значение, т. е. в результате превращения в кристаллическое состояние.

Подтверждением возможности существования аморфных частиц серебра могут служить исследования В. А. Каргина с сотрудниками [31], показавшими электроно-микроскопическим и электрофотографическим методом, что образование кристаллических зерен проходит через аморфную фазу. Аналогичное явление в серебряных зольях было экспериментально показано И. М. Ратнер, Т. А. Корецкой и В. И. Каргиным [32].

Поскольку в стадии второго созревания серебряные центры растут, приобретая каталитическую активность, в процессе проявления это вызывает сильное сокращение индукционного периода и образование вуали. Если некоторые примесные центры выросли до относительно крупных, но не критических размеров, то при экспонировании и присоединении к ним атомов серебра они достигают критического состояния. При дальнейшем же действии света такие центры спонтанно превращаются в кристаллическое состояние и теряют свою активность.

Изложенная точка зрения на природу центров светочувствительности находится в качественном согласии с такими фотографиями явлениями, как соляризация, регрессия скрытого изображения, инверсия вуали при длительном созревании и неоднозначное изменение светочувствительности эмульсии в процессе созревания. Такое явление превращения активных центров вуали в неактивные в случае инверсии вуали было показано И. М. Ратнер [33] при помощи электроно-микроскопического метода.

* * *

В дополнение к обзору полученных нами экспериментальных результатов и их интерпретации уместно кратко остановиться на опубликованных по этому поводу высказываниях. Прежде всего следует рассмотреть интересную работу Лоуэ, Джонса и Робертса [34], в которой имеются возражения против некоторых наших взглядов и на которую в качестве опровергающего довода ссылаются и другие исследователи [35].

Сущность этих возражений может быть сформулирована следующими словами: «Утверждение . . . , что светочувствительность фабричных фотоэмульсий определяется главным образом сенсibilизацией серебром, а не сернистыми соединениями, нашими опытами не подтверждается. Оба вида являются важными методами сенсibilизации, причем сернистая сенсibilизация дает большее повышение поверхностной светочувствительности» [34]. Относительно данного вывода прежде всего следует заметить, что в рассматриваемой работе применялась столь принципиально отличная от нашей методика исследования, что достигнутые результаты не могут ни подтвердить, ни опровергнуть сделанные нами выводы. В соответствии с принятым в работе определением химической сенсibilизации, игнорирующим кинетический фактор, указанные авторы показали, что фотографическая чувствительность повышается не только при раздельном, но и при совместном действии восстановителя и сернистого соединения, причем оба эффекта могут аддитивно сосуществовать

друг с другом. Этим в сущности они ответили положительно на поставленный ими в начале работы вопрос о существовании сенсibilизации серебром. Вместе с тем они обнаружили отличия в действии изучавшихся химических агентов и в свойствах получаемых эффектов, а именно было показано: во-первых, увеличение поверхностной светочувствительности под действием серусодержащего вещества и внутренней — под действием восстановителя и, во-вторых, неодинаковое отношение того и другого эффекта к последующей обработке слабым окислителем (раствором железосинеродистого калия).

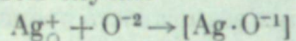
Описанные факты, несомненно, представляют интерес для теории химической сенсibilизации, однако они ничего не могут сказать о механизме действия обоих типов соединений. Можно, например, думать, что различное действие применявшихся химических агентов зависит от стерических факторов, обуславливающих возможность проникновения ионов или молекул по дислокациям внутрь микрокристалла; от химического сродства, направляющего топомеханический процесс на поверхности или внутри кристалла, и от кинетических условий, влияющих на размер и структуру примесных центров.

Наши опыты, проводившиеся с использованием прямых методов микрохимического анализа и измерения спектров поглощения (при сопоставлении получавшихся кинетических данных с фотографиями характеристиками), дают большие основания сравнивать между собой влияние на эмульсионные микрокристаллы восстановителей и сернистых соединений и делать заключение о химической природе соответствующих процессов. Вся совокупность полученных нами экспериментальных фактов привела к выводу, что действие веществ с лабильной серой представляет собой восстановительную сенсibilизацию, отличающуюся лишь механизмом образования серебряных центров. Экспериментальные факты указывают также на подобный характер действия ионов иода. К этому необходимо еще добавить, что специфического влияния ионов серы в решетке бромистого серебра на фотографическую чувствительность обнаружить не удалось.

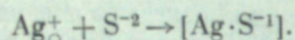
Что же касается точки зрения Лоуэ, Джонса и Робертса на природу «незаконченных» эмульсий, то, не отрицая существенного значения дислокаций и других нарушений кристаллической решетки, можно все же думать, что в стадии первого созревания, даже очень короткого по времени и «мягкого» по режиму, образуются одноатомные или из малого числа атомов серебряные центры. Аргументацией этому могут служить данные Е. А. Кириллова о первичных центрах в бромосеребряной липпмановской эмульсии (без второго созревания) и наблюдение П. В. Мейкляра [36] над поведением кристаллов бромистого серебра, которые при кипячении в дистиллированной воде покрывались налетом серебра.

Второй очень важной работой является проводившееся Вудом [37] исследование химической сенсibilизации эмульсий путем созревания при низком значении pAg . В этой работе показана возможность химической сенсibilизации в отсутствие сернистых соединений, причем синтез эмульсии проводился на инертной желатине параллельно при избытке ионов серебра и ионов брома, — в последнем случае в присутствии тиосульфата натрия. Применявшийся метод был чисто фотографическим, однако автор учитывал кинетическую сторону созревания. В результате было установлено, что сенсibilизация серебром может давать значительно большую оптимальную светочувствительность по сравнению с сенсibilизацией тиосульфатом. Хотя автор в некоторой степени солидаризуется с нашим выводом об основной роли восстановительной сенсibilизации, считая, что она имеет общую применимость, тем не менее в силу характера

методики исследования, которая в сущности одинакова с методикой в работе Лоуэ, Джонса и Робертса, автор не получил данных о единстве сернистой и восстановительной сенсibilизации. Характерно, однако, что Вуд принимает, как наиболее вероятный, следующий механизм образования примесных центров: при созревании в узлы решетки бромистого серебра входят ионы O^{-1} , при этом второй электрон идет на образование F-центра. Иными словами, этот механизм вполне аналогичен принимаемому нами механизму внедрения в решетку ионов S^{-2} . Может быть, неодинаковое отношение обоих эффектов к действию слабого окислителя и заключается в том, что под влиянием собственно восстановителя и соединения с лабильной серой протекают принципиально одинаковые процессы, но с образованием индивидуально отличных комплексов (в духе взглядов Стасива [38]), в первом случае:



и во втором



Последняя работа, на которой следует остановиться, принадлежит Ото и Совеньё [39] и посвящена рассмотрению результатов исследования химической сенсibilизации сернистыми примесями желатины и хлористым оловом. Основной вывод, который делают авторы, сводится к следующему: в эмульсиях, сенсibilизированных только сернистыми примесями желатины, центры вуали представляют частицы сернистого серебра, тогда как в эмульсиях, сенсibilизированных хлористым оловом, эти центры имеют ту же природу, что и центры скрытого изображения. Авторы частично соглашаются с данными нашей работы о действии гидразина, однако они неправильно полагают, что наш вывод о серебряной природе центров вуали сделан только на основании превышения негалоидного серебра над сернистым. Серебряную природу центров вуали они считают необоснованной, так как эти центры вырастают в результате длительного созревания, а коллоидные частицы серебра, по их наблюдениям, или вовсе не катализируют или оказывают очень слабое каталитическое влияние на процесс проявления. Как видно из приведенных выше соображений, мы не считаем, что центры проявления являются коллоидными частицами металлического серебра, т. е., иначе говоря, мы предполагаем, что они имеют аморфную структуру и поэтому, являясь термодинамически неустойчивыми, действуют на процесс проявления как каталитические центры. Что же касается образования частиц сернистого серебра, то нами были приведены экспериментальные данные, которые показывают, что при выделении действительно сернистого серебра имеет место десенсibilизация.

Заканчивая обзор наших основных экспериментальных результатов и интерпретации химического созревания, мы надеемся, что это поможет сближению различных точек зрения в данной области и послужит некоторым основанием для создания более совершенной теории фотографической чувствительности.

ВЫВОДЫ

1. В настоящем сообщении подведены итоги исследования природы фотографической чувствительности, основными направлениями которого являлись, во-первых, микрохимический анализ примесных центров в твердой фазе фотографических эмульсий; во-вторых, взаимозависимость между процессами изменения фотографических свойств и образования серебра при созревании эмульсий; в-третьих, роль сернистых соединений и, в-четвертых, спектрофотометрическое изучение химической сенсibilиза-

ции. В заключение приведены некоторые соображения в связи с критическими замечаниями, высказанными в периодической литературе по поводу изложенных результатов.

2. Основные выводы исследования сводятся к следующим положениям: во-первых, химическая сенсibilизация при созревании фотографической эмульсии представляет собой восстановительный процесс, который завершает сложную цепь топохимических превращений; во-вторых, действие соединений с лабильной серой выявляется ускорением химического созревания и также сводится к восстановительной сенсibilизации; в-третьих, примесными центрами, обуславливающими фотографическую чувствительность, являются серебряные центры в виде «набора» от атома до коллоидных частиц.

3. На основании собственных и других экспериментальных результатов высказаны следующие предположения: во-первых, вследствие специфических условий первого и второго созревания преимущественно образуются две группы серебряных центров — мелкие, главным образом внутренние, и относительно крупные, главным образом поверхностные; во-вторых, мелкие центры выполняют в основном функцию акцепторов «положительных дырок» (или атомов брома) и тем самым предохраняют фотоэлектроны от рекомбинации; крупные центры играют в основном роль акцепторов фотоэлектронов (или являются местами концентрации атомов серебра), в результате чего при экспонировании образуются центры проявления; в-третьих, поскольку примесные серебряные центры обладают фотоэлектрическими свойствами и фотохимической активностью, то они должны участвовать в образовании скрытого изображения также своей электроно-донорной способностью; в-четвертых, инициирование процесса проявления связано с аморфной структурой центров критических размеров и с переходом их в кристаллические частицы серебра со свойствами металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eders Jahrb. Phot., 1888, 2, 57.
2. В. Я. Михайлов. Кинофотохим. пром., 1939, 5, № 5, 3.
3. Lüppo-Cramer. Grundlag. phot. Negativverf. (Halle/S, 1927), 9, 288.
4. S. E. Sheppard. Phot. Journ., 1925, 65, 380.
5. S. E. Sheppard. Ber. VIII Kongr. Phot., Dresden, 1931, 13.
6. А. А. Титов, И. М. Ратнер. Труды НИКФИ, 1948, 8, 20; Sc. et Ind. Phot., 1953 (2), 24, 246.
7. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. L. Keenen. J. Phys. Chem., 1932, 36, 174; S. E. Sheppard, R. H. Lambert, D. Swinehart. J. Chem. Phys., 1945, 13, 372; F. A. Hamm, J. J. Comer. J. appl. Phys., 1953, 24, 1495.
8. F. Weigert, F. Lühr. ZS. f. wiss. Phot., 1930, 27, 312.
9. S. E. Sheppard, J. H. Hodson. Ind. Chem., Anal. Ed., 1930, 2, 73.
10. H. Arens, J. Eggert. ZS. f. wiss. Phot., 1930, 28, 178.
11. А. А. Михайлова, К. В. Чибисов. Труды НИКФИ, 1948, 8, 54; Sc. et Ind. Phot., 1953 (2), 24, 107.
12. A. E. Ballard, C. W. Zuehlke. Sc. et Ind. Phot., 1954 (2), 25, 53.
13. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова, Б. Г. Варшавер. ДАН СССР, 1935, 88, 519; Sc. et Ind. Phot., 1954 (2), 25, 196; К. В. Чибисов. Успехи научной фотографии, том III, 1955, 46.
14. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. Труды НИКФИ, 1948, 8, 75; Sc. et Ind. Phot., 1953 (2), 24, 341.
15. К. В. Чибисов, А. А. Титов. Труды НИКФИ, 1948, 8, 95; Sc. et Ind. Phot., 1953 (2), 24, 273.
16. А. А. Михайлова, И. М. Ратнер, А. А. Титов, К. В. Чибисов. ЖФХ, 1953, 27, 866; Sc. et Ind. Phot., 1955, 26, 225.

17. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ДАН СССР, 1950, 70, 453, 659; Sc. et Ind. Phot., 1951 (2), 22, 3; ЖФХ, 1949, 23, 1387; Sc. et Ind. Phot., 1950 (2), 21, 371.
18. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. Труды НИКФИ, 1948, 8, 105; Sc. et Ind. Phot., 1953 (2), 24, 342.
19. И. М. Ратнер, А. А. Титов. ДАН СССР, 1951, 80, 217; Sc. et Ind. Phot., 1952 (2), 23, 392.
20. И. М. Ратнер. ДАН СССР, 1952, 84, 753; Sc. et Ind. Phot., 1953 (2), 24, 107.
21. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ДАН СССР, 1951, 78, 319; Sc. et Ind. Phot., 1952 (2), 23, 308.
22. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ДАН СССР, 1952, 84, 547; Sc. et Ind. Phot., 1953 (2), 24, 60.
23. К. В. Чибисов, И. М. Ратнер. ДАН СССР, 1953, 89, 329; Sc. et Ind. Phot., 1954 (2), 25, 10.
24. К. В. Чибисов. Успехи химии, 1953, 22, 1226; Sc. et Ind. Phot., 1954 (2), 25, 239.
25. Е. А. Кириллов. Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галлоидного серебра. Изд-во АН СССР, 1954; Sc. et Ind. Phot., 1955 (2), 26, 78.
26. Е. А. Кириллов, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов. ДАН СССР, 1954, 98, 427; 1955, 102, 1159.
27. Е. А. Кириллов, Е. А. Нестеровская. ДАН СССР, 1954, 98, 609.
28. Г. И. Арбузов. Кинофотохимпром., 1940, 6, № 4, 61; В. Gaspar. ZS. f. wiss. Phot., 1935, 34, 119.
29. J. W. Mitchell. J. Phot. Sc., 1953, 1, 110.
30. Е. А. Нестеровская. ДАН СССР, 1953, 90, 587; 1954, 98, 997; Sc. et Ind. Phot., 1954 (2), 25, 396.
31. З. Я. Берестнева, В. А. Каргин. Успехи химии, 1955, 24, 249; З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая, В. А. Каргин. Коллоидный журнал, 1952, 14, 395.
32. И. М. Ратнер, Т. А. Корецкая, В. А. Каргин. Коллоидный журнал, 1956, 18, 468.
33. И. М. Ратнер. Сб. рефератов совещания по химии фотографических эмульсий, Изд-во АН СССР, 1956.
34. W. G. Lowe, T. E. Jones, H. E. Roberts. Fundamental Mechanism of Photographic Sensitivity. London, 1951, 112.
35. H. Frieser. Progress in Photography 1951—1954 (London, 1955), 71.
36. П. В. Мейкляр. ДАН СССР, 1951, 77, 391; Sc. et Ind. Phot., 1952 (2), 23, 16.
37. H. W. Wood. J. Phot. Sc., 1953, 1, 163.
38. O. Stasiw. ZS. Phys., 1951, 130, 39.
39. A. Hautot, H. Sauvenier. Sc. et Ind. Phot., 1953 (2), 24, 429.

К. С. ЛЯЛИКОВ

К ТЕОРИИ ФИЗИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Всякая фотографическая эмульсия в большей или меньшей степени подвергается физическому созреванию. Иногда — для малочувствительных мелкозернистых эмульсий — этот процесс нежелателен и его стремятся по возможности сократить. В других случаях — в современных и высокочувствительных безаммиачных эмульсиях — физическое созревание протекает в значительной степени во время сильно растянутого процесса эмульсификации.

При всех обстоятельствах физическое созревание — процесс укрупнения эмульсионных зерен, наряду с процессом их образования, играет важнейшую роль в создании определенной фотографической эмульсии.

Пьер Кюри [1] был, кажется, первым, указавшим на то, что в системе, состоящей из кристаллов различных размеров, мелкие кристаллы должны растворяться, а крупные расти. Вильгельм Оствальд [2] указал, что растворимость кристалла должна зависеть от его размера, и дал уравнение, выражающее эту зависимость:

$$S_r = S_\infty e^{\frac{2\sigma M}{iRT \delta r}},$$

где r — радиус частицы; S_r — растворимость частицы с радиусом r ; S_∞ — растворимость бесконечно большой частицы (практически — размером не меньше нескольких микрон); σ — поверхностное натяжение; δ — плотность; i — степень диссоциации (теперь следовало бы заменить i коэффициентом активности). Уравнение Оствальда является важнейшим уравнением, на котором строится теория дисперсного состояния для случая твердого вещества, диспергированного в жидкости.

Поэтому при исследовании физического созревания фотографических эмульсий мы должны прежде всего изучить растворимость бромистого серебра в условиях изготовления эмульсий. Одна из основных величин, входящих в уравнение Оствальда, растворимость бесконечно больших частиц бромистого серебра, зависит от многих внешних факторов, и в частности от состава раствора.

Так как при изготовлении эмульсии всегда присутствует избыточный ион брома, а часто и аммиак, изучалось влияние этих обоих веществ. Нами были выделены в чистом виде и проанализированы соли аммония, цезия и рубидия, содержащие комплексный бромосеребряный анион. В результате многочисленных определений, проводившихся косвенными методами, мы установили, что при растворении AgBr в присутствии

растворимого бромида образуются различные комплексные анионы. При небольших концентрациях иона брома образуется ион AgBr_2^- . При тех концентрациях иона брома, которые имеют место при изготовлении эмульсий, преобладает ион AgBr_3^- . Более богатые бромом анионы, видимо, образуются в заметных количествах только при высоких концентрациях иона брома, уже не представляющих интереса для фотографических процессов. Таким образом, практически оказалось возможным для решения задач теории фотографических процессов растворимость бромистого серебра в зависимости от концентрации аммиака и иона брома выразить следующим уравнением:

$$S_\infty = \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2} [\text{Br}'] \gamma_{\text{Br}'} \gamma_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2}} + \frac{K_{\text{AgBr}} [\text{Br}']^2 \gamma_{\text{Br}'}^2}{K_{\text{AgBr}_2} \gamma_{\text{AgBr}_2}} \quad (1)$$

Полное [3] уравнение еще включает в себе члены, учитывающие содержание серебра в виде простых ионов, ионов AgBr_2^- и $\text{Ag}_m \text{Br}_n^{-(n-m)}$. Но первые два члена всегда малы по сравнению с остальными, а последний становится заметным по величине лишь при $[\text{Br}'] > 1-1,5 \text{ M}$.

Для достаточно точного вычисления растворимости по этому уравнению, необходимо знать коэффициенты активности для всех ионов, входящих в правую часть уравнения.

Для ионов брома и серебра коэффициенты активности определялись неоднократно. Коэффициент активности AgBr_3^- не был до сих пор определен, а для коэффициента активности $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ разные авторы нашли сильно различающиеся значения. В подробном исследовании Дерра, Штокдала и Восбурга [4] было найдено, что $\gamma_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = \gamma_{\text{Ag}^+}$, в то время как более старые и неполные данные Рэндалла и Гальфорда [5] давали значения $\gamma_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} < \gamma_{\text{Ag}^+}$.

Поэтому мы определили стехиометрические коэффициенты активности комплексных ионов. Для комплексного аниона эти определения не очень точны, так как несмотря на доминирующее положение иона AgBr_3^- при определениях растворимости сказывается все же и влияние иона AgBr_2^- и ионов, более богатых бромом. Для иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ наши данные близки к определениям Рэндалла и Гальфорда. Коэффициенты активности Дерра, Штокдала и Восбурга не могут быть приняты как стехиометрические, так как в присутствии Br' активность $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ оказывается значительно меньше, чем в его отсутствии. Мы рассматриваем это как указание на то, что ион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ способен давать хотя и растворимое, но мало диссоциированное соединение с Br' .

Нахождение коэффициентов активности позволило произвести расчет количества каждого из комплексных ионов, образующихся при растворении бромистого серебра. На рис. 1 дана кривая растворимости бромистого серебра в 1 M аммиаке и кривые изменения количества каждого из комплексных ионов в зависимости от концентрации иона брома. Эти кривые позволят нам еще более приблизиться к вопросу о роли каждого из комплексных ионов в процессе созревания эмульсий.

Второй важной величиной, входящей в уравнение Оствальда, является σ — поверхностное натяжение твердого бромистого серебра.

Величина σ определяет ход кривой зависимости S_r от r . К сожалению, σ для бромистого серебра до сих пор не определена. По косвенным соображениям, можно допустить, что ее величина порядка 120 дин/см. Но даже

не зная σ , мы можем проверить, подчиняется ли растворимость малых частиц AgBr уравнению Оствальда. Как будет показано дальше, эта проверка была нами выполнена для одной серии эмульсий и показала, что в условиях созревания фотографических эмульсий растворимость зерен бромистого серебра подчиняется уравнению Оствальда.

Переходя непосредственно к процессу физического созревания, мы прежде всего должны отметить, что он представляет собою частный случай довольно широко распространенного процесса укрупнения частиц дисперсной системы путем переноса молекул (атомов или ионов) от меньших частиц к большим. Этот процесс играет важную роль при образовании туманов, при старении многих коллоидных растворов, при укрупнении частиц осадков при аналитических работах. Он же, по-видимому, играет роль при росте карбидных частиц в закаленной стали.

Но в фотографической эмульсии процесс укрупнения выявляется в наиболее чистом виде.

Во-первых, присутствие энергичного защитного коллоида делает почти невозможным слипание частиц — коагуляцию или коалесценцию, как ее иногда не совсем точно называют. Во-вторых, не слишком малая, в условиях фотографической эмульсии, растворимость бромистого серебра, определяет то, что процесс укрупнения идет со скоростью, позволяющей его изучать. Наконец, в-третьих, дисперсность обычных негативных эмульсий как раз такова, что определяет удобную для изучения скорость процесса.

Таким образом, изучая физическое созревание фотографических эмульсий, мы должны всегда помнить, что имеем в своем распоряжении удобный объект для изучения общего и очень важного, но в то же время и мало изученного физико-химического процесса.

Хотя по существу физическое созревание резко отличается от коагуляции, внешне, формально они имеют некоторые общие черты. В частности, важнейшим признаком протекания обоих процессов является уменьшение общего количества частиц дисперсной системы.

Благодаря этому, как увидим дальше, часто в формулах, математически выражающих протекание обоих процессов, наблюдается сходство, а иногда и совпадение. Но это никогда не должно нас вводить в заблуждение и не должно позволять нам забывать о глубоком физико-химическом различии механизмов протекания этих двух процессов.

В процессе физического созревания происходят непрерывные изменения дисперсной системы. Поэтому при изучении созревания мы должны иметь наиболее полную характеристику дисперсности эмульсии. Таковой является кривая распределения зерен по величинам. Для обычных фотографических эмульсий наиболее удобным и точным методом нахождения кривой распределения является микрофотографический метод. Для мелкозернистых эмульсий приходится применять электронный микроскоп. Это

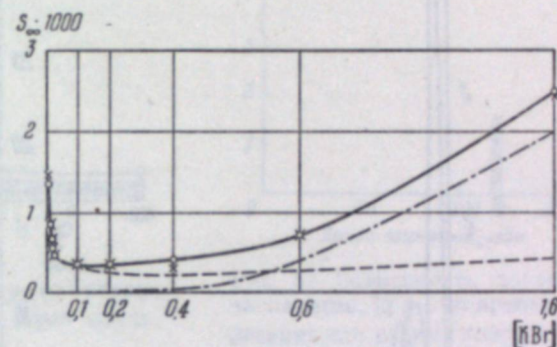


Рис. 1. Кривая растворимости бромистого серебра в 1 M растворе аммиака при разных концентрациях бромистого калия.

○ экспериментальные данные S_∞ ; × рассчитанное значение S_∞ ; - - - - - рассчитанная концентрация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$; - · - · - - - - - рассчитанная концентрация $[\text{AgBr}_2^-]$.

хотя и усложняет технику работы, но не вносит в нее никаких принципиальных изменений.

Для выражения результатов статистического исследования зерен фотографических эмульсий применяется построение кривых распределения в различных координатах.

Если изучается реальная эмульсия и получаемые кривые распределения предполагается сопоставлять с сенситометрическими данными, обще-

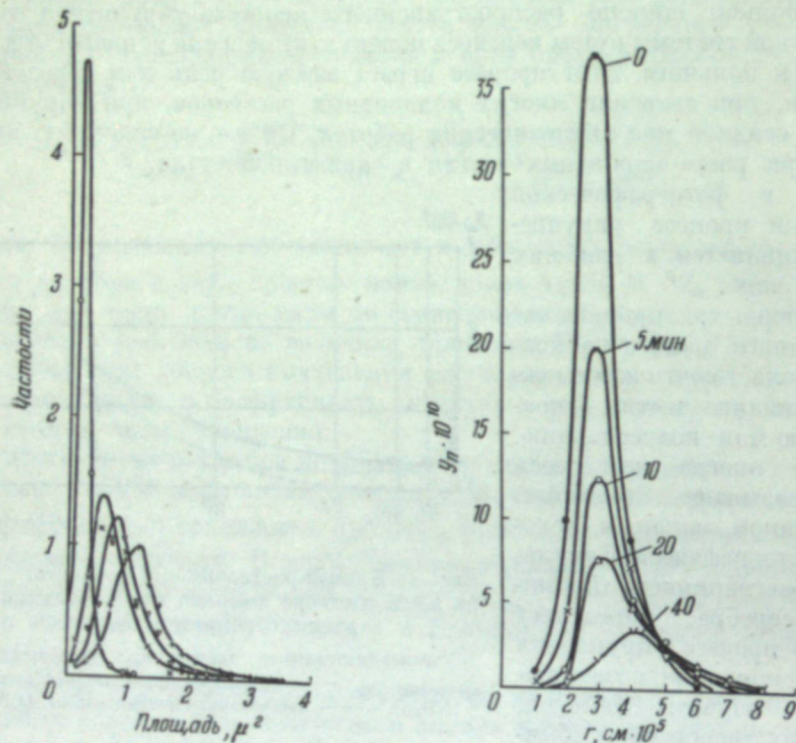


Рис. 2. Кривые распределения зерен по величинам для четырех времен созревания аммиачной эмульсии с $[KBr]=0,4$ М/л при концентрации желатины 1 %.

○ 0 мин.; × 16 мин.; ▽ 32 мин.; + 64 мин.

Рис. 3. Кривые распределения зерен по величине для пяти времен созревания для безаммиачной эмульсии с $[KBr]=0,8$ М/л при концентрации желатины 4 %.

принятым является построение кривых в координатах: число зерен на тысячу (или частота) и площадь проекции зерна. Если эмульсия изучается как полидисперсная система, то удобнее применять координаты: число зерен в 1 мл эмульсии и радиус зерна.

На рис. 2 дано семейство кривых распределения для разных моментов созревания аммиачной эмульсии в первой из упомянутых выше систем координат. На рис. 3 дано семейство кривых для безаммиачной эмульсии во второй системе координат.

Эти статистические характеристики эмульсий являются основным, первичным экспериментальным материалом при изучении процесса созревания. Из них можно вывести и другие характеристики, представляющие интерес для иллюстрации разных сторон процесса.

Так, например, на рис. 4 и 5 даны кривые изменения числа зерен отдельных классов, а на рис. 6 и 7 кривые (прямые) изменения среднего

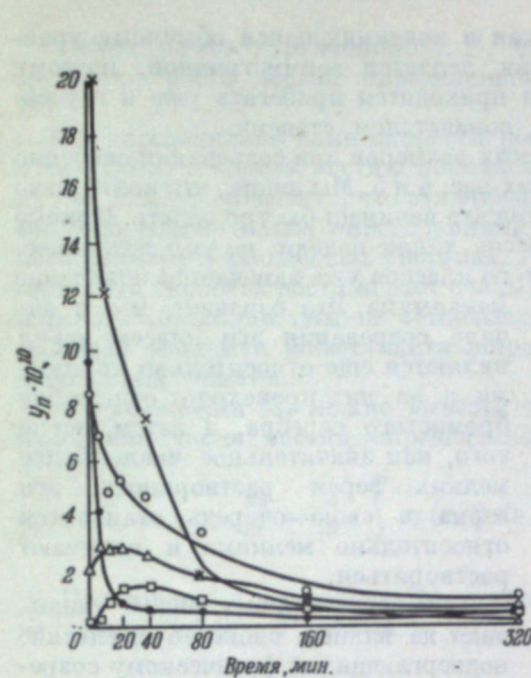


Рис. 4. Зависимость числа зерен Y_n от времени созревания для разных классов зерен эмульсии серии VI.

● Y_1 ; × Y_2 ; ○ Y_3 ; △ Y_4 ; □ Y_5 .

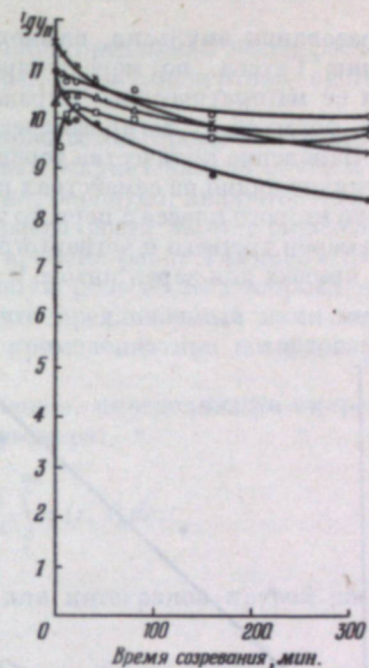


Рис. 5. Зависимость логарифма числа зерен, $\lg Y_n$, от времени созревания для разных классов зерен эмульсии серии VI.

● $\lg Y_1$; × $\lg Y_2$; ○ $\lg Y_3$; △ $\lg Y_4$; □ $\lg Y_5$.

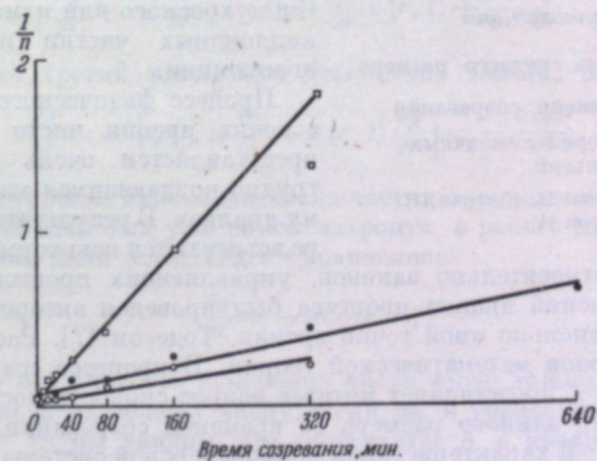


Рис. 6. Зависимость среднего размера зерен $\frac{1}{n}$ от времени созревания для трех серий безаммиачных эмульсий.

● серия V; ○ серия VI; □ серия VII.

размера зерен эмульсий, характеризуемого пропорциональной ему величиной, обратной общему числу зерен в 1 мл эмульсии.

Рассмотрение этих кривых позволяет установить некоторые черты, характерные для физического созревания. Кривая распределения в момент

образования эмульсии, симметричная и подчиняющаяся обычному уравнению Гаусса, по мере созревания делается асимметричной, поэтому для ее математического выражения приходится прибегать уже к гауссовой формуле с логарифмическим показателем степени.

Изменение количества зерен разных размеров при созревании особенно наглядно видно на семействах кривых рис. 4 и 5. Мы видим, что количество зерен второго класса с первого же момента начинает быстро падать. Кривые для зерен третьего и четвертого классов также падают, но уже медленнее. На кривых для зерен пятого и шестого классов уже замечается появление максимума. Это означает, что в начале созревания эти классы зерен являются еще относительно крупными и на них происходит отложение бромистого серебра, а затем, после того, как значительное число более мелких зерен растворилось, эти зерна в свою очередь становятся относительно мелкими и начинают растворяться.

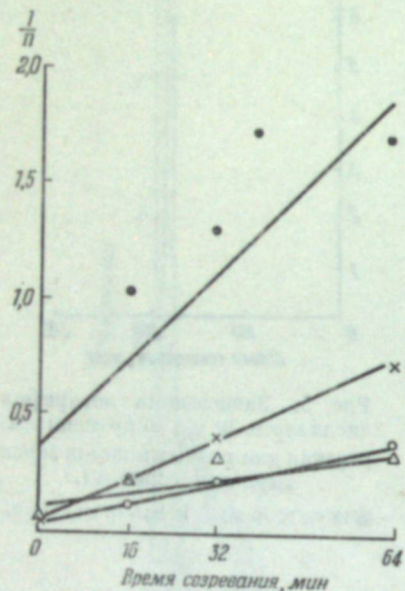


Рис. 7. Зависимость среднего размера зерен $\frac{1}{n}$ от времени созревания для четырех серий аммиачных эмульсий
● серия I; × серия II; ○ серия III; △ серия IV.

Семейства кривых рис. 6 указывают на важное свойство эмульсий, подвергающихся физическому созреванию: средний размер эмульсионных зерен изменяется линейно со временем созревания. Это означает, как мы увидим дальше, что изменение количества зерен со временем созревания подчиняется уравнению Смолуховского для изменения числа коллоидных частиц при быстрой коагуляции.

Процесс физического созревания, с точки зрения чисто физической, представляется очень сложным и трудно поддающимся математическому анализу. В результате в литературе встречаются некоторые ошибочные высказывания относительно законов, управляющих процессом созревания. Математический анализ процесса был проведен автором [6] и, независимо и с несколько иной точки зрения, Тодесом [7]. Рассмотрим некоторые из выводов математической теории. В процессе созревания для нас, прежде всего, представляет интерес вопрос скорости роста и изменения числа частиц данного размера со временем созревания.

Наиболее общей характеристикой полидисперсной системы для данного момента времени является функция распределения частиц по величинам

$$y(r, t) = \varphi(r, t) \quad (2)$$

Исходя из нее, скорость роста $v(r, t)$ частицы размера r в момент времени t (в граммах на 1 см^2 поверхности) выражается формулой

$$v(r, t) = \frac{\frac{d}{dt} \int_r^{\infty} \varphi(r, t) dr}{\varphi(r, t)} \quad (3)$$

Исходя из этого уравнения, С. В. Чердынцев предложил метод расчета скоростей роста частиц определенного размера в дисперсной системе [8].

Так определялись нами скорости роста кристаллов бромистого серебра в эмульсиях и капель ртути в полидисперсных осадках капель ртути в вакууме. Следует отметить, что эти определения, вероятно, являются первыми непосредственными определениями скорости роста частиц определенного размера в дисперсных системах. А со времени работ Таммана и Веймарна эта скорость роста играет очень большую роль во всех теориях дисперсного состояния. Мы не сомневаемся, что предложенный нами метод по своей общности может найти широкое применение при исследовании дисперсных систем.

Из уравнения (3) можно вывести уравнение, определяющее скорость изменения числа частиц определенного размера:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{r-dr}^{\infty} \varphi(r, t) dr - \frac{d}{dt} \int_r^{\infty} \varphi(r, t) dr. \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (4) значения для интегралов правой части, найденные из (3), и учитывая, что

$$\varphi(r-dr, t) = y(r, t) - \frac{\partial y}{\partial r} dr \quad (5)$$

и

$$v(r-dr, t) = v(r, t) - \frac{\partial v}{\partial r} dr, \quad (6)$$

получаем

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{\partial v}{\partial r} y(r, t) - \frac{\partial y}{\partial r} v(r, t) + \frac{\partial v}{\partial r} \frac{\partial y}{\partial r} dr. \quad (7)$$

Отбрасывая третий член, как бесконечно малый, получаем

$$\frac{dy}{dt} = -\left[y(r, t) \frac{\partial v}{\partial r} + v(r, t) \frac{\partial y}{\partial r} \right] = -\frac{\partial(yv)}{\partial r}. \quad (8)$$

Вопрос о скорости изменения числа частиц определенного размера при перекристаллизации был уже ранее затронут в работе Шеппарда и Ламберта [9]. Они дали следующее уравнение:

$$\frac{dy}{dt} = -Ky(r, t), \quad (9)$$

т. е. считали, что скорость изменения числа зерен данного класса всегда пропорциональна их общему числу. Если мы в уравнении (8) вынесем за скобку $y(r, t)$, то мы увидим, что «константа» K в уравнении Шеппарда и Ламберта равна

$$K = \left[\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{v(r, t)}{y(r, t)} \frac{\partial y}{\partial r} \right].$$

Очевидно, что только в ограниченных пределах времени этот двучлен может сохранять постоянную величину. И на самом деле, Шеппард и Ламберт не наблюдали линейности для зависимости $\lg y(r, t)$ от времени t , но, считая правильным уравнение (9), они для объяснения отступлений от него выдвинули следующую гипотезу: при созревании вначале доминирует процесс, связанный с растворением малых зерен и ростом крупных, но когда исчезают зерна с повышенной растворимостью, то дальнейшее

уменьшение числа зерен протекает вследствие срачивания случайно столкнувшихся кристаллов. Этот процесс по аналогии со слиянием капель жидкости Шепард и Ламберт называли «коалесценцией». Гипотеза, выдвинутая этими авторами, получила довольно широкое распространение и нередко повторяется и в настоящее время. Между тем она не только является мало правдоподобной, но и ничем не подтверждается.

Опыты Шепарда и Ламберта производились при концентрации желатин, вполне достаточной для образования полной адсорбционной пленки желатин. Эта пленка, как известно, очень прочна и не исчезает при столкновении двух кристаллов. Гипотеза «коалесценции» была выдвинута для объяснения отступлений от прямолинейности кривых зависимости $\lg y(r, t)$ от t , но выше мы показали, что прямолинейности и не должно наблюдаться. Что касается наблюдавшихся Шепардом и Ламбертом переломов на этих кривых, то они, повидимому, связаны с систематическими ошибками эксперимента, которые обнаруживаются следующим образом. Если строить,

по данным этих авторов, кривые зависимости сумм $\sum_n y_n$ от времени созревания, то на них замечается следующая неправильность. Эти кривые характеризуют изменение количества кристаллов класса n . Как правило, это количество сначала увеличивается, а затем начинает уменьшаться, что указывает на то, что кристаллы данного класса вначале являются растущими, а затем начинают растворяться. Нельзя придумать причины, по которым кристаллы определенного размера, уже начавшие растворяться, вдруг стали бы расти.

Между тем построенные по данным Шепарда и Ламберта кривые изменения $\sum_n y_n$ со временем созревания, после того как они уже начали снижаться, с некоторого момента вновь начинают идти вверх. Нам кажется, что эта неправильность и служит указанием на наличие экспериментальной ошибки, скорее всего в определении абсолютного количества кристаллов в единице объема суспензии. Очевидно, что если такая ошибка существует, то она должна отразиться также на определении количества кристаллов данного класса. Действительно, описанная неправильность кривых $\lg y_n/t$ начинается с того же момента созревания, с которого изменяется градиент кривых.

Надо добавить, что, хотя нам неоднократно приходилось строить кривые $\lg y_n/t$, на них мы никогда не замечали переломов, наблюдавшихся Шепардом и Ламбертом. Отвергая, таким образом, гипотезу о «коалесценции» зерен на позднейших стадиях созревания, мы не оспариваем, однако, возможности срастания кристаллов в самых первых стадиях их образования. Зародыши кристаллов достаточно малы для того, чтобы иметь возможность правильно ориентироваться после столкновения, а адсорбционная пленка желатин в первые моменты либо совсем отсутствует, либо еще не так прочна, как она становится позже. Только таким срастанием кристаллических зародышей можно объяснить образование двойников, которое мы однажды наблюдали в безаммиачной эмульсии. Однако и в этой начальной стадии срастание является, по-видимому, не особенно частым явлением, так как известно, что двойники AgBr в эмульсиях наблюдаются очень редко.

Для того чтобы вывести уравнение для скорости изменения общего числа эмульсионных зерен в единице объема, учитывая формальное сходство процесса укрупнения кристаллов с процессом коагуляции, мы воспользуемся ходом рассуждений Смолуховского [6]. При этом вместо вероят-

ности столкновения коагулирующих частиц мы введем вероятность исчезновения частицы в процессе созревания (W).

Тогда мы легко приходим к следующему уравнению для скорости изменения числа эмульсионных зерен со временем физического созревания:

$$n = \frac{n_0}{1 + Wn_0 t}, \quad (10)$$

где n — число зерен в момент времени t , а n_0 — число зерен в начальный, нулевой момент созревания.

Надо сразу же отметить, что математическая форма этого уравнения такова, что за нулевой момент мы можем принимать любой момент процесса созревания.

Для того чтобы оценить, чем определяется применимость уравнения Смолуховского, необходимо установить, насколько постоянной величиной является W .

Для этого надо рассмотреть вероятность растворения кристалла бромистого серебра определенного размера W_i . Мы можем принять, что исчезновение кристалла происходит в тот момент, когда кристалл, состоящий из двух молекул (считая подобное образование еще кристаллом), потеряет одну из них. Для этих рассуждений поэтому удобно принять, что индекс i обозначает число молекул в кристалле.

Вероятность q_i потери одной молекулы кристаллом радиуса r_i , состоящего из i молекул, всегда меньше единицы и равна

$$q_i = a^4 \pi r_i^2 v_i, \quad (11)$$

где a — коэффициент пропорциональности, а v_i — скорость растворения этого кристалла.

Для полного исчезновения кристалл должен потерять $i - 1$ молекул, поэтому вероятность исчезновения равна

$$W_i = q_i q_{i-1} \dots q_2. \quad (12)$$

Для большинства частиц i очень велико. Поэтому q_i и q_2 значительно отличаются друг от друга.

Тем не менее всегда можно найти такое значение m индекса, больше 2 и меньше i , при котором

$$W_i = q_m^{i-1} = a (4\pi r_m^2 v_m)^{i-1}. \quad (13)$$

Это уравнение показывает, что вероятность W исчезновения вообще говоря очень мала, так как q величина малая, а i большая. Кроме того, ясно, что величина W чрезвычайно быстро падает с увеличением i .

Фотографическая эмульсия представляет собою полидисперсную систему, в которой вероятность исчезновения (растворения) зерен разных размеров очень различна. Согласно теореме Пуассона, средняя вероятность исчезновения частицы данной эмульсии будет определяться уравнением

$$W = \frac{\sum_{i=2}^{\infty} y_i W_i}{\sum_{i=2}^{\infty} y_i}. \quad (14)$$

При анализе уравнения (14) следует обратить внимание на то, что величина W_i сильно уменьшается с увеличением i , числа, вообще говоря, очень большого. Поэтому очевидно, что постоянство W будет определяться поведением малых частиц. Из уравнения (13) мы видим, что для частицы

с радиусом r_1 вероятность исчезновения со временем созревания будет изменяться только вследствие изменения средней скорости растворения v_m . Кривые для изменения со временем созревания y_2 и v_2 носят одинаковый характер: вначале они падают очень быстро, а затем замедленно. Очевидно, что и изменение произведения этих величин и их суммы будет носить такой же характер. Если обратиться к знаменателю уравнения (14), выражающему общее число зерен в эмульсии, то из кривой рис. 8 мы видим, что общее количество зерен в эмульсии также падает по аналогичному закону. Поэтому неудивительно, что величина W в значительных пределах может оставаться постоянной. Однако лучшим критерием

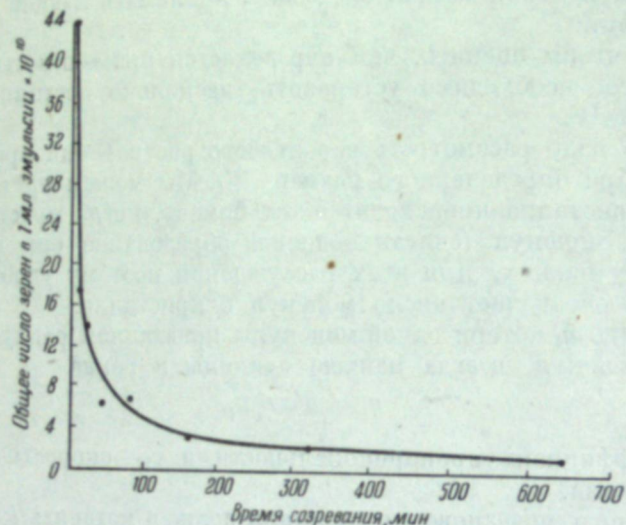


Рис. 8. Изменение общего числа зерен в 1 мл созревающей эмульсии в зависимости от времени созревания.

приложимости уравнения (10) к созреванию эмульсий является его экспериментальная проверка. Она была выполнена на многих примерах как автором этой статьи, так и особенно подробно П. Ф. Ипатовым [10].

Во всех случаях для тех продолжительностей созревания, которые имеют значение для фотографической технологии, уравнение (10) выполняется с достаточной точностью. Только при форсированных условиях созревания (большая концентрация растворителей бромистого серебра) наблюдаются в последних стадиях отступления от уравнения (10).

Уравнение (10) удобно переписать в форме

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + Wt, \quad (15)$$

из которой видно, что средний размер эмульсионного зерна, пропорциональный $\frac{1}{n}$, изменяется со временем созревания линейно и что W играет роль константы скорости процесса созревания.

Нахождение величины, имеющей ясный физический смысл и вместе с тем характеризующей скорость процесса созревания, позволяет обосновать вопрос о влиянии различных факторов на скорость созревания.

Нами было изучено влияние растворимости бромистого серебра на скорость созревания для двух типичных рецептов эмульсий: аммиачного и безаммиачного [11].

Во всех случаях концентрация суспензии $AgBr$ была равна 0,5 М, смешение реагирующих растворов производилось мгновенно, весь процесс проводился при 35°. Концентрация желатины во всех сериях, кроме VI, была 1% и при смешении и при созревании.

В серии VI концентрация желатины была 4%. Главным переменным фактором в этих сериях была концентрация бромистого калия, а в пределах каждой серии — продолжительность физического созревания. Для аммиачных эмульсий продолжительность созревания была 0, 16, 32 и 64 мин., а для безаммиачных 0, 5, 10, 20, 40, 80, 160 и 320 мин.

В аммиачных эмульсиях I—IV концентрация аммиака была 1 М.

В соответствии с уравнением (15) скорость созревания характеризовалась величиной коэффициента W . Строились кривые зависимости среднего размера эмульсионных зерен от времени созревания. В соответствии с различными способами выражения результатов статистических исследований для аммиачных эмульсий количество зерен бралось на 1 см² поверхности светочувствительного слоя, а для безаммиачных в 1 мл созревающей эмульсии. Затем по методу наименьших квадратов находилась тангенс угла наклона прямой, характеризующей изменение $\frac{1}{n}$ со временем созревания. Эта величина и является характеристикой скорости физического созревания эмульсии.

На рис. 7 изображена зависимость $\frac{1}{n}$ от продолжительности созревания t для аммиачных эмульсий.

Уравнения, по которым построены прямые, нанесенные на рисунке, следующие:

$$I. \quad \frac{1}{n} = 0,389 + 0,0227t$$

$$II. \quad \frac{1}{n} = 0,0478 + 0,0106t$$

$$III. \quad \frac{1}{n} = 0,023 + 0,000565t$$

$$IV. \quad \frac{1}{n} = 0,124 + 0,0026t$$

На рис. 7 мы видим, что для II и III серии точки хорошо ложатся на кривые, а для IV — довольно плохо. В табл. 1 приведены концентрации бромистого калия, примененные в этих эмульсиях, и растворимости бромистого серебра, экспериментально определенные в тех же условиях, в которых происходило созревание эмульсий.

Таблица 1

Серия	Концентрация KBr, моли	Общая растворимость AgBr (S_{∞})	[Ag(NH ₃) ₂]	[AgBr, *]	W
I	0,01	0,00230	0,0023	—	0,0227
II	0,1	0,00054	0,00054	—	0,0106
III	0,4	0,00046	0,00035	0,00011	0,00565
IV	1,326	0,00236	0,00047	0,00189	0,00260

В этих опытах концентрацию бромистого калия, присутствовавшего при созревании эмульсий, старались выбрать такой, чтобы общая рас-

творимость бромистого серебра была одинаковой в сериях I и IV и в сериях II и III. Несмотря на это, константы скорости созревания оказались в пределах каждой пары различными. Причину этого различия легко понять, если вспомнить, что в эмульсиях кристаллы бромистого серебра всегда имеют отрицательный заряд. Естественно, что рост кристалла за счет положительного иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ будет происходить значительно легче, чем за счет отрицательного AgBr_3^- .

Может быть, конечно, большую роль играет и меньшая прочность комплексного иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Если сопоставить константы нестабильности ионов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и AgBr_3^- , то мы увидим, что последний приблизительно в десять раз прочнее первого. При сопоставлении цифр последних трех граф табл. 1 становится ясным, что в аммиачных эмульсиях, независимо от общей растворимости бромистого серебра, скорость созревания определяется главным образом наличием иона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

В следующих сериях безаммиачных эмульсий растворимость определяется в основном одним только ионом AgBr_3^- и связь между растворимостью и скоростью созревания оказывается проще и яснее.

На рис. 6 дана зависимость среднего размера $\frac{1}{n}$ от времени созревания t для трех серий безаммиачных эмульсий.

Для всех трех серий точки хорошо ложатся на прямые, кроме последней (320 мин.), выпадающей точки для VII серии, в которой созревание идет быстрее всего.

Для безаммиачных эмульсий уравнения скорости созревания имеют следующий вид:

$$\text{V. } \frac{1}{n} = 0,0672 + 0,00101t$$

$$\text{VI. } \frac{1}{n} = 0,0363 + 0,000758t$$

$$\text{VIII. } \frac{1}{n} = 0,065 + 0,0053t$$

В табл. 2 приведены данные об этих эмульсиях.

Таблица 2

Серия	Концентрация КBr, моли	Концентрация желатин, %	Общая растворимость AgBr (S_∞)	W
V	0,8	1	0,000553	0,001010
VI	0,8	4	0,000553	0,000758
VII	1,6	1	0,002550	0,005300

Мы видим из сопоставления серий V и VII, что в этом случае константа скорости созревания, оказывается, почти пропорциональна растворимости бромистого серебра.

Сравнение V и VII серий показывает, что увеличение концентрации желатин заметно замедляет физическое созревание бромистого серебра в безаммиачных эмульсиях.

Сорт фотографической желатин — количество в ней тормозящих примесей — также влияет на скорость физического созревания. В сериях VIII—XI единственным переменным фактором был сорт желатин.

Четыре сорта желатин были нами выбраны по их принадлежности к четырем основным группам по классификации Макарова — Зеллимана [12]: первой, третьей, пятой и седьмой. Судя по фотографическим свойствам, можно было ожидать, что желатин будет тем больше замедлять созревание, чем больше номер группы. Экспериментальные данные (рис. 9) подтвердили это положение.

Обширное исследование приложимости уравнения (15) к изменению среднего размера зерна при физическом созревании выполнил П. Ф. Ипатов. На 140 эмульсиях им была подтверждена полная приложимость уравнения.

Скорость роста или растворения кристаллов данного размера, определяемая из изменения кривых распределения со временем созревания, представляет самостоятельный интерес с физико-химической точки зрения и важна нам потому, что эта величина входит в уравнения, определяющие вероятность исчезновения кристалла при созревании.

Концентрация растворенного бромистого серебра S непрерывно падает при созревании эмульсии, так как уменьшается количество малых зерен, определяющих повышение концентрации AgBr сверх S_∞ для данной температуры и ионной силы раствора. В связи с этим и скорость роста отдельных зерен непрерывно меняется при созревании. Для данного момента времени созревания t она определяется уравнением

$$v(r, t) = \frac{D}{r} (\bar{S} - S_r). \quad (16)$$

Здесь D — коэффициент диффузии, а S_r — растворимость бромистого серебра для частиц радиуса r . Из уравнения (16) можно вывести и зависимость \bar{S} от времени созревания. В самом деле с одной частицы радиуса r за время dt растворится dm' бромистого серебра

$$dm' = \frac{D}{r} (\bar{S} - S_r) 4\pi r^2 dt, \quad (17)$$

а со всех частиц радиуса r

$$dm = \frac{D}{r} (\bar{S} - S_r) 4\pi r^2 \varphi(r, t) dt \quad (18)$$

и с частиц всех радиусов

$$dA = \frac{D}{r} (\bar{S} - S_r) 4\pi r^2 \varphi(r, t) dt dr. \quad (19)$$

Вся масса растворившегося бромистого серебра распределится по всему объему эмульсии W и изменит в нем концентрацию на $d\bar{S}$

$$d\bar{S} = \frac{dA}{Mw}. \quad (20)$$

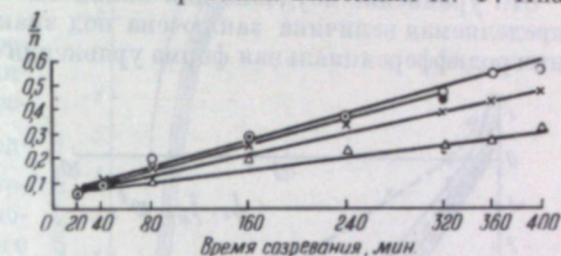


Рис. 9. Зависимость среднего размера зерен $\frac{1}{n}$ от времени созревания для безаммиачных эмульсий, изготовленных на желатинах, относящихся по их фотографическим свойствам к разным группам.

● — группа 1; ○ — группа 3; × — группа 5; △ — группа 7.

Подставляя в уравнение (20) значение для dA из уравнения (19) и интегрируя по r от 0 до ∞ и по t от 0 до t , получаем уравнение, определяющее \bar{S}_t к моменту созревания t :

$$\bar{S}_t = \frac{4\pi D}{Mw} \int_{r=0}^{\infty} \int_{t=0}^t (\bar{S}_t - S_r) r \varphi(r, t) dr dt. \quad (21)$$

Это уравнение неудобно для каких бы то ни было расчетов, так как определяемая величина заключена под знаком интеграла. К сожалению, интегродифференциальная форма уравнения соответствует сущности самого явления, так как \bar{S} определяется скоростями v , в свою очередь, зависящими от \bar{S} .

Но простое уравнение (16) может быть использовано для проверки приложимости уравнения Оствальда к случаю мелких кристаллов бромистого серебра [13].

Подставляя в уравнение (16) значение для S_r из уравнения (1) и заменив для краткости $\frac{2\sigma M}{iRT\delta} = \gamma$, получим:

$$\begin{aligned} v(r, t) &= \\ &= \frac{D}{r} (\bar{S} - S_{\infty} e^{\frac{\gamma}{r}}) = \\ &= \frac{D}{r} (\bar{S}_{\infty} - S_{\infty} e^{\frac{\gamma}{r}}) + \\ &+ \frac{D}{r} (\bar{S} - S_{\infty}). \end{aligned} \quad (22)$$

Учитывая, что $\frac{\gamma}{r}$ ве-

личина малая, $e^{\frac{\gamma}{r}}$ можно

разложить в ряд и удовлетвориться только первыми членами ряда, тогда уравнение (22) примет вид:

$$v(r, t) = \frac{D\gamma S_{\infty}}{r^2} + \frac{D}{r} (\bar{S} - S_{\infty}). \quad (23)$$

Для больших значений t (принципиально для $t = \infty$) $\bar{S} = S_{\infty}$, второй член выпадает и тогда в случае приложимости уравнения Оствальда скорость роста кристаллов должна линейно зависеть от $\frac{1}{r^2}$.

Для малых значений t должна наблюдаться некоторая гиперболичность кривых связи $v(r, t)$ и $\frac{1}{r^2}$, кроме того, их наклон должен быть тем меньше, чем больше разность $\bar{S} - S_{\infty}$.

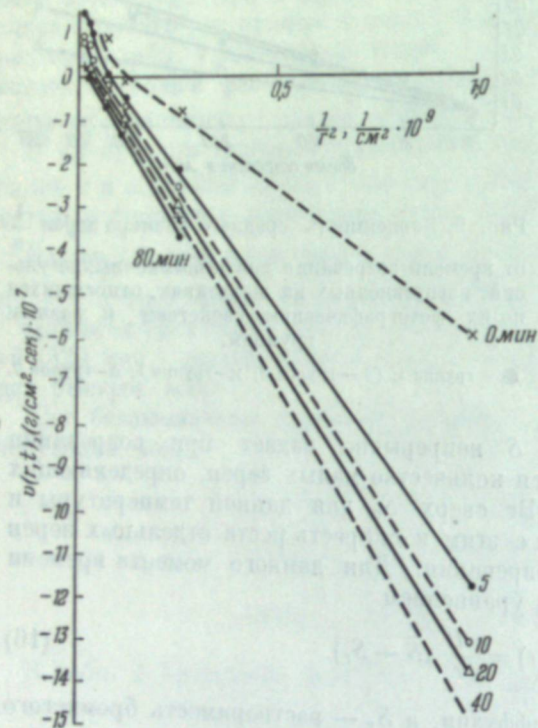


Рис. 10. Зависимость скорости роста кристаллов бромистого серебра от $\frac{1}{r^2}$ для разного времени созревания.

На рис. 10 нанесены кривые зависимости $v(r, t)$ от $\frac{1}{r^2}$. Мы видим, что, действительно, наклон кривых возрастает с увеличением продолжительности процесса созревания. Для малых значений t кривые явно отступают от прямолинейности, в то время как для $t > 40$ мин. точки хорошо ложатся на прямые.

Наличие для большого времени созревания линейной связи между скоростью растворения (роста) кристаллов и $\frac{1}{r^2}$ подтверждает приложимость формулы Оствальда к зависимости растворимости бромистого серебра S_r от размеров его кристаллов.

Если выразить графически зависимость скорости роста (растворения) кристалла от его радиуса для разного времени созревания, то мы получим семейство кривых, изображенное на рис. 11.

На рис. 12 даны кривые распределения для той же серии (VII) эмульсий, для которой были вычислены скорости роста зерен разных размеров.

На кривых рис. 11 наглядно выражены некоторые свойства созревающей полидисперсной системы. Мы видим, что для каждого времени со-

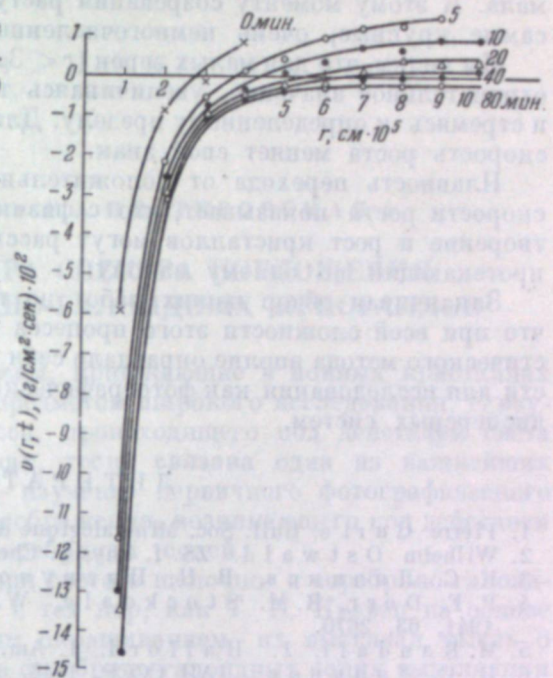


Рис. 11. Скорость роста кристаллов бромистого серебра как функции их размера для разного времени созревания.

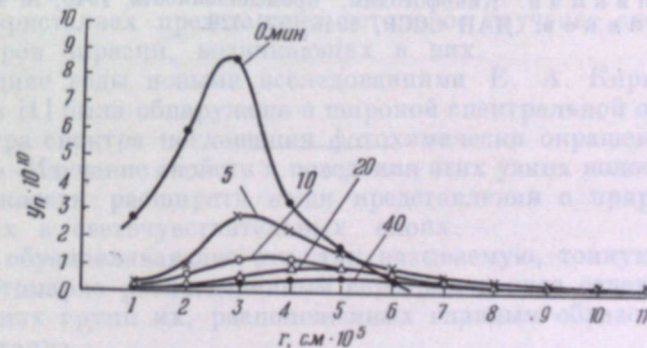


Рис. 12. Кривые распределения зерен по величинам для пяти времен созревания для безаммиачной эмульсии с $[KBr] = 1,6$ м при концентрации желатинны 1%.

зревания кривая скорости пересекает ось нулевых скоростей при определенном значении r . Это — тот размер кристалла, который находится в равновесии с окружающей средой, в которой к тому времени устанавливается концентрация бромистого серебра \bar{S}_t . Для $t = 80$ мин. этот размер

уже больше 10 μ , т. е. все зерна эмульсии, для которых нами рассчитаны скорости роста, к этому моменту созревания растворяются.

Правда, скорость растворения зерен, больших, чем $r = 5 \mu$, очень мала. К этому моменту созревания растут, тоже очень медленно, только самые крупные, очень немногочисленные зерна.

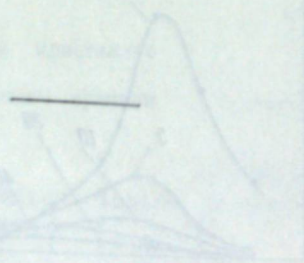
Мы видим, что для малых зерен ($r < 3\mu$) скорость роста имеет все время отрицательное значение, увеличиваясь только по абсолютной величине и стремясь к определенному пределу. Для зерен, более крупных ($r > 3\mu$), скорость роста меняет свой знак.

Плавность перехода от положительных к отрицательным значениям скорости роста показывает, что с физико-химической точки зрения растворение и рост кристаллов могут рассматриваться как единый процесс, протекающий по одному закону.

Заканчивая обзор наших работ по теории созревания, мы отметим, что при всей сложности этого процесса и его теории приложение статистического метода вполне оправдало себя и раскрывает широкие возможности для исследования как фотографических эмульсий, так и других полидисперсных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pierre Curie. Bull. Soc. Mineralogique de France, 1885, 7, 145.
2. Wilhelm Ostwald. ZS. f. Physik. Chem., 1897, 22, 320.
3. К. С. Ляликов, В. Н. Пискунова. ЖФХ, 1954, 28, 595.
4. P. F. Derr, R. M. Stockdale, W. C. Vosburgh. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2670.
5. M. Randall, J. Halford. J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 178.
6. К. С. Ляликов. ДАН СССР, 1946, 51, 33.
7. О. М. Годес. Сб. Статистические явления в гетерогенных системах, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 137.
8. С. С. Ляликов, В. Н. Пискунова, J. P. Chipilov, S. V. Čerdyncev. IX Congr. Int. Phot. Sc. et Appl., Paris, 1935, 277.
9. Sheppard, Lambert. Coll. Simp. Monograph, 1928, 6, 265.
10. П. Ф. Ипатов. Успехи научной фотографии, 1951, том 1, 39.
11. К. С. Ляликов. Сб. Статистические явления в гетерогенных системах. Изд-во АН СССР, 1949, стр. 174.
12. В. Л. Зеллиман. Кинофотохим. промышленность, 1940, № 4, 55; № 7, 36.
13. К. С. Ляликов. ДАН СССР, 1946, 52, 429.



С. Я. ПЛОТИЧЕР и Е. А. НЕСТЕРОВСКАЯ

СЛОЖНАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ОКРАШЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В течение многих лет процессы, протекающие в ионных кристаллах под действием света, являются предметом широкого исследования. С изучением фотохимического процесса, происходящего под действием света в щелочно-галоидных кристаллах, тесно связана одна из важнейших проблем научной фотографии — изучение первичного фотографического процесса — природы скрытого изображения, возникающего под действием света в кристаллах галоидо-серебряных солей.

Интерес к изучению поглощения света в щелочно- и серебряно-галоидных кристаллах особенно возрос с тех пор, как Т. П. Кравец на основе аналогии между фотохимическим окрашиванием их высказал мысль о том, что при поглощении света в серебряно-галоидных солях выделяются мельчайшие частицы серебра, что окончательно было установлено оптическими исследованиями М. В. Савостьяновой, А. С. Топорца, Р. В. Поля, С. В. Чердынцева; фотоэлектрическими исследованиями Е. А. Кириллова, П. С. Тартаковского; теоретическими исследованиями Я. И. Френкеля, П. Д. Данкова, Мотта и Герни, а также исследованиями К. В. Чибисова с сотрудниками.

Особое значение для выяснения природы центров фотохимической окраски в кристаллах представляет детальное изучение спектра поглощения центров окраски, возникающих в них.

В последние годы новыми исследованиями Е. А. Кириллова и его сотрудников [1] была обнаружена в широкой спектральной области сложная структура спектра поглощения фотохимически окрашенного галоидного серебра. Изучение свойств и поведения этих узких полос поглощения дало возможность расширить наши представления о природе центров, возникающих в светочувствительных слоях.

Центры, обуславливающие эту, так называемую, тонкую структуру, связаны с атомарно распределенным серебром в виде отдельных атомов или небольших групп их, расположенных главным образом на поверхности кристалла.

Эти же центры играют значительную роль в ряде известных фотографических явлений, а также в начальной стадии образования тонких металлических слоев. Вместе с тем приобретают большой интерес и новые исследования спектра поглощения в окрашенных щелочно-галоидных кристаллах, обнаружившие сложную структуру спектра поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Это, несомненно, свидетельствует о многообразии центров, возникающих под действием света в щелочно-галоидных кристаллах, которые могут

служить упрощенной моделью для исследования первичного фотографического процесса в серебряно-галоидных кристаллах.

В настоящем обзоре делается попытка дать картину современных представлений об оптических свойствах центров, возникающих в щелочно-галоидных кристаллах под действием излучения.

Экспериментальные исследования окрашенных щелочно-галоидных кристаллов дают возможность классифицировать возникающие в них центры следующим образом:

1) электронные центры, в которых электрон захвачен соответствующим дефектом решетки;

2) дырочные центры, в которых дырка закреплена около соответствующего дефекта решетки;

3) коллоидальные центры — мельчайшие металлические частицы.

К электронным центрам относятся F , F' , M , R_1 , R_2 , N -центры, к дырочным центрам относятся различные виды так называемых V -центров, H -центры.

Электронные центры называют иногда центрами F -типа, дырочные — центрами V -типа.

Концентрация различных электронных и дырочных центров, созданных, например, действием на кристалл рентгеновскими лучами, зависит от некоторых факторов: температуры, числа свободных дырок и электронов, концентрации вакантных металлических и вакантных галоидных узлов, энергии активации, необходимой для диффузии различных центров и вакантных узлов, энергии, необходимой для образования различных комплексов, и т. д.

Помимо полос поглощения, соответствующих электронным, дырочным и коллоидальным центрам, в щелочно-галоидных кристаллах наблюдаются полосы особого типа, вызванные возмущением первой полосы собственного поглощения кристалла различными дефектами, присутствующими в решетке, так называемые α - и β -полосы.

Спектр поглощения дырочных центров, а также α - и β -полосы расположены в ультрафиолетовой области, спектр поглощения электронных центров и коллоидальных частиц — в видимой и инфракрасной.

1. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ В ФОТОХИМИЧЕСКИ ОКРАШЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В ультрафиолетовой области спектра поглощения фотохимически окрашенных щелочно-галоидных кристаллов, между собственным поглощением и F -полосой, обнаружены новые — так называемые V -полосы [2—8]. Таким образом, была установлена сложная структура спектра поглощения в ультрафиолете.

Спектральные положения максимумов V -полос даны в табл. 1 и 2.

Природа полосы, называемой иногда K -полосой, иногда V_0 -полосой, еще не выяснена [9—14]. Некоторые исследователи считают, что она обусловлена электронными центрами, другие — дырочными, поэтому она только условно внесена в таблицу V -полос.

H -полоса, обнаруженная в кристаллах, окрашенных действием рентгеновских лучей при температуре 5°K , расположенная вблизи V_1 -полосы, довольно широкая и полностью маскирует при этой температуре V_1 -полосу. При нагревании кристалла до 78°K H -полоса разрушается и тогда отчетливо появляется V_1 -полоса [9].

На рис. 1 показан спектр поглощения кристалла KCl , окрашенного при 5°K действием рентгеновских лучей, а затем нагретого до температуры

Таблица 1

Спектральные положения различных V -полос поглощения, наблюдаемых в фотохимически окрашенных кристаллах KCl и KBr (м μ)

Полоса	V_1	—	V_2	V_3	V_4	—	V_5	V_6	H	V_7	$K(V_8)$
KCl											
Длина волны, м μ	200	—	212	230	254	255	300	334	345	356	455
KBr											
Длина волны, м μ	—	230	231	265	275	285	308	362	380	410	530
Температура $^\circ\text{K}$	90	5	90	90	90	5	90	90	5	90	5

* Положения полос поглощения при 90°K даны на основании исследования Дорендорфа [8], при 5°K — на основании исследования Дюрига и Маркгема [9].

Таблица 2

Спектральные положения различных V -полос поглощения, наблюдаемых в фотохимически окрашенных кристаллах NaCl

Полоса	V_1	V_2	—	H	V_3
Длина волны, м μ	210*	223*	266**	303**	345*
Температура, $^\circ\text{K}$	Комп.	Комп.	5	5	80

* Исследования [7, 15].

** Исследования [9].

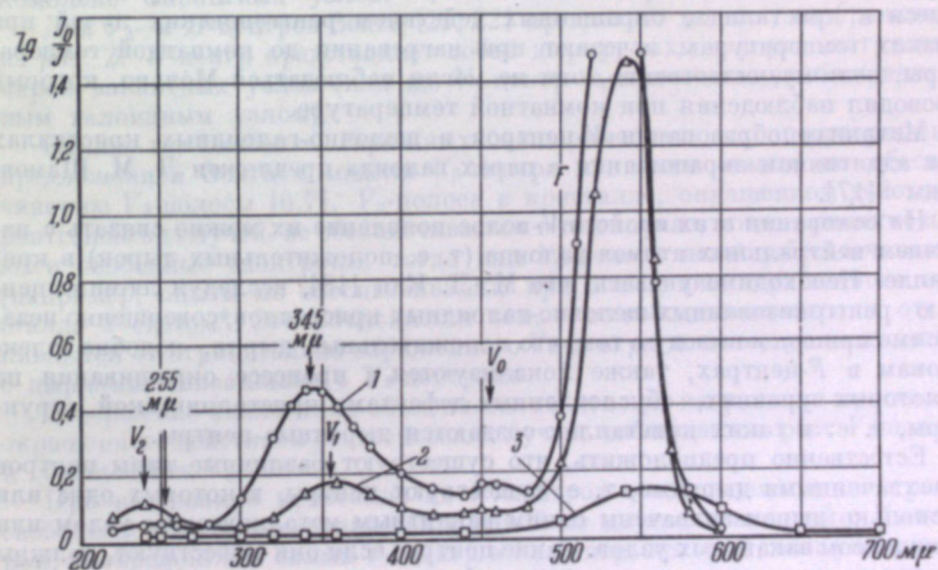


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла KCl , окрашенного действием рентгеновских лучей при различной температуре.

1 — 5°K ; 2 — 78°K ; 3 — комнатная температура (Дюриг и Маркгем [9]).

78°K и до комнатной. Здесь также отчетливо видно ослабление H -полосы, появление V_1 -полосы и возрастание V_2 -полосы.

Свойства V -полос

1. V -полосы наблюдаются только в фотохимически окрашенных щелочно-галлоидных кристаллах, т. е. окрашенных действием рентгеновских лучей [6,7], γ -лучей и пучка быстрых электронов [4]. Они не наблюдаются в кристаллах со стехиометрическим избытком щелочного металла, созданным в результате аддитивного окрашивания.

Таким образом, в ультрафиолетовой области спектра проявляется существенное различие между фотохимически и аддитивно окрашенными кристаллами.

2. Вид спектра поглощения фотохимически окрашенных кристаллов сильно зависит от температуры, при которой кристалл окрашивается. Понижение температуры, при которой проводится наблюдение и облучение кристаллов рентгеновскими лучами, приводит к появлению дополнительных полос, наряду с главными полосами поглощения.

При температуре выше 100°C исчезают все V -центры [8].

3. Полосы поглощения, лежащие в ультрафиолете, аналогичные V -полосам, могут быть получены в случае создания в кристалле стехиометрического избытка галоида путем окрашивания кристаллов в парах галоида.

Мольво [16] наблюдал новые полосы поглощения в спектре KVg и KJ после нагревания их в парах брома и иода соответственно. В KVg максимумы полос поглощения лежат около 230 и 262 м μ , в KJ — около 279 и 350 м μ .

В обоих случаях длинноволновый максимум более интенсивен. Эти полосы могут быть сопоставлены с V_3 - и V_2 -полосами фотохимически окрашенных кристаллов. Полоса поглощения, лежащая около 400 м μ в KVg с избытком Vg , не наблюдается при комнатной температуре в кристаллах, окрашенных действием рентгеновских лучей. Полосы V_1 и V_4 , наблюдающиеся в кристаллах, окрашенных действием рентгеновских лучей при низких температурах, исчезают при нагревании до комнатной температуры, поэтому, естественно, они не могли наблюдаться Мольво, который проводил наблюдения при комнатной температуре.

Механизм образования V -центров в щелочно-галлоидных кристаллах при аддитивном окрашивании в парах галоида предложен Л. М. Шамовским [17].

На основании этих свойств V -полос появление их можно связать с наличием нейтральных атомов галоида (т. е. положительных дырок) в кристалле. Необходимо указать, что М. Л. Кац [18], исследуя люминесценцию рентгенизованных щелочно-галлоидных кристаллов, совершенно независимо пришел к выводу о том, что положительные дырки, подобно электронам в F -центрах, также локализируются в процессе окрашивания на некоторых уровнях, обусловленных дефектами кристаллической структуры, т. е. в таких кристаллах создаются дырочные центры.

Естественно предположить, что существуют различные типы центров с захваченными дырками, т. е. существуют центры, в которых одна или несколько дырок захвачены одним вакантным металлическим узлом или комплексом вакантных узлов. Такие центры, если они существуют, должны проявлять различные оптические и фотоэлектрические свойства.

Модели дырочных центров, предложенные различными авторами, весьма разнообразны; опыт должен решить, какие из них станут общепризнанными.

V_1 -центр, согласно модели Зейтца [19], представляет собой изолированную дырку (нейтральный атом галоида), локализованную в области вакантного металлического узла, т. е. в этом случае один из шести ионов галоида, окружающих вакантный металлический узел, является нейтральным атомом. Схематически V_1 -центр изображен на рис. 2.

Глазнер и Томпкинс [20] предлагают модель, согласно которой V_1 -полоса связывается с наличием вакантных положительных узлов.

В 1950 г. Зейтц [19] предложил следующие модели для V_2 - и V_3 -центров: V_2 -центр состоит из двух вакантных металлических узлов и захваченной ими дырки, V_3 -центр состоит из двух вакантных металлических узлов и двух дырок. Эти модели широко применялись в ряде работ. Однако на основании многих экспериментальных исследований, установивших некоторые новые свойства этих полос, Зейтц [21] изменил модели этих двух центров: V_2 -центр — комплекс двух вакантных металлических узлов и двух дырок, V_3 -центр — комплекс двух вакантных металлических узлов и захваченной ими дырки; V_3 -центр заряжен отрицательно, следовательно, отталкивает электроны.

На основании исследований скорости роста V_2 -полосы в KCl Дюриг [14] высказывает предположение, что V_2 -центр в KCl представляет собой нейтральный комплекс вакантных узлов.

Для V_4 - и H -центров Зейтц [21, 22] предлагает модели, изображенные на рис. 2. H -центр представляет собой дырку, захваченную нейтральной парой вакантных узлов (или же V_1 -центр с присоединившимся вакантным галоидным узлом).

Одним из наиболее серьезных экспериментальных подтверждений предложенной Зейтцем модели V_3 -центра являются опыты по обесцвечиванию V_3 -полосы [6,7]. V_3 -полоса в кристалле, окрашенном действием рентгеновских лучей, не обесцвечивается в том случае, когда в решетке имеются свободные электроны, тогда как V_2 -полоса легко обесцвечивается (например, опыты по обесцвечиванию при освещении окрашенного кристалла F -светом*. Это объясняется тем, что свободные электроны отталкиваются от отрицательно заряженного V_3 -центра и не могут соединиться с дырками, связанными с V_3 -центрами.

Совершенно аналогично объясняется то, что при нагревании кристалла, окрашенного действием рентгеновских лучей, наблюдается рост V_3 -полосы и уменьшение V_2 -полосы.

При нагревании кристалла из F' -центров освобождаются электроны; свободный электрон соединяется с одной из дырок, связанной с V_2 -центром, превращая тем самым V_2 -центр в V_3 -центр, который, как уже указывалось, не разрушается при наличии свободных электронов.

Экспериментальным подтверждением предложенной Зейтцем модели

* F -светом будем называть свет, поглощаемый в F -полосе.

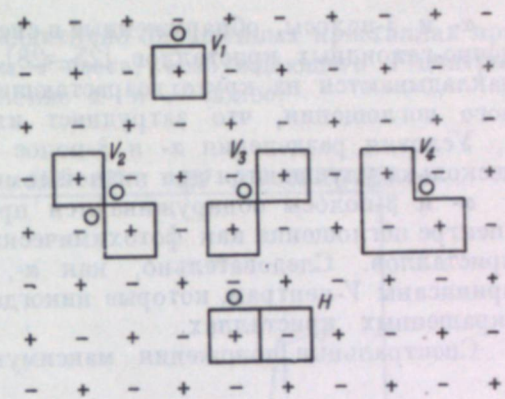


Рис. 2. Модели V -центров по Зейтцу [21].

+ — вакантный металлический узел; ○ — дырки

V_1 -центра являются работы по термическому [7, 8, 23], а также по оптическому обесцвечиванию V_1 -полосы [7, 14], исследования максимумов тока, появляющегося при нагревании кристаллов KCl и KBr, окрашенных действием рентгеновских лучей при температуре -183°C [24].

Однако пока еще все модели дырочных центров, предложенные различными авторами, гипотетичны и требуют экспериментального подтверждения и теоретических количественных расчетов параметров, соответствующих этим центрам полос поглощения.

2. α - и β -ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОКРАШЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

α - и β -полосы, обнаруженные в спектре поглощения окрашенных щелочно-галогидных кристаллов [25—28], лежат в далеком ультрафиолете, накладываются на круто возрастающий длинноволновый край собственного поглощения, что затрудняет их исследование.

Условия разделения α - и β -полос и края собственного поглощения несколько улучшаются при низкой температуре.

α - и β -полосы обнаруживаются при определенных условиях опыта в спектре поглощения как фотохимически, так и аддитивно окрашенных кристаллов. Следовательно, как α -, так и β -полосы не могут быть приписаны V -центрам, которые никогда не могут возникнуть в аддитивно окрашенных кристаллах.

Спектральные положения максимумов α - и β -полос даны в табл. 3.

Таблица 3
Длины волн максимумов α - и β -полос (в м μ)

Кристалл	α	β	Условия опыта	Исследователи
KBr	203	193	Окрашен при температуре жидкого азота	Дельбек, Прингсгейм, Юстер [26] Мартинссен [28]
	202	193	Аддитивно окрашен	
KJ		235	Измерено при комнатной температуре	Дельбек, Прингсгейм, Юстер [25]
	238	226	Измерено при температуре жидкого азота	
	230		Измерено при температуре жидкого азота	

Свойства β -полосы

1. β -Полоса не обнаружена в неокрашенных кристаллах.
2. β -Полоса появляется всегда одновременно с F -полосой и всегда одновременно с ней исчезает. Так, например, β -полоса обесцвечивается одновременно с F -полосой под действием F -света, исчезает при разрушении F -центров путем прогрева кристалла или при превращении F -центров в U -центры при внедрении в кристалл водорода.

3. Коэффициенты поглощения в максимумах β - и F -полос пропорциональны. Уменьшение концентрации F -центров уменьшает β - и F -полосы в одинаковой мере.

4. При понижении температуры F -полоса становится более узкой, максимум ее смещается в сторону коротких длин волн. Также ведет себя и β -полоса.

Основной вывод, который может быть сделан из всех этих наблюдений, сводится к тому, что β -полоса обусловлена наличием F -центров.

Свойства α -полосы

Как в фотохимически, так и в аддитивно окрашенных кристаллах при низкой температуре под действием F -света, возбуждающего F -центры, наблюдается одновременное появление α - и F' -полос.

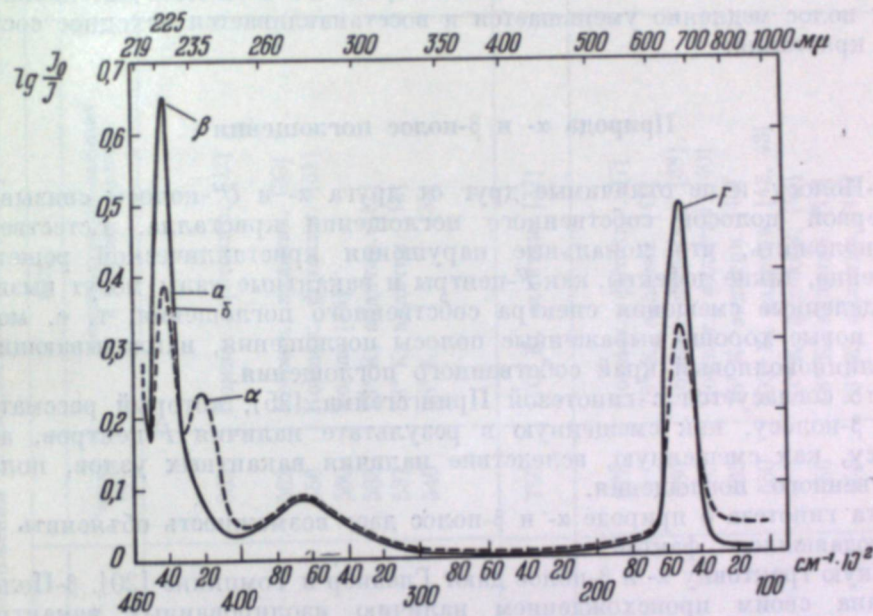


Рис. 3. Соотношение между F -, F' -, α - и β -полосами.
а — спектр поглощения аддитивно окрашенного кристалла KJ; б — после облучения F -светом (Дельбек, Прингсгейм и Юстер [25])

Так, исследования над иодистым калием [25] показали, что в случае облучения как фотохимически, так и аддитивно окрашенного кристалла F -светом при температуре жидкого азота интенсивность F - и β -полос уменьшается в одинаковой мере и одновременно появляется α -полоса (рис. 3).

В аддитивно окрашенных щелочно-галогидных кристаллах при температуре жидкого азота этот процесс обесцвечивания F - и β -полос, сопровождающийся образованием α - и F' -полос, является обратимым: при облучении кристалла F' -светом интенсивность F' - и α -полос уменьшается, между тем как интенсивность F - и β -полос возрастает.

При нагревании кристалла до комнатной температуры разрушаются F' -центры, исчезает α -полоса, полностью восстанавливается первона-

чальное состояние кристалла — в спектре поглощения обнаруживаются только F - и β -полосы.

На основании этих опытов можно сделать вывод о том, что α -полоса, появление которой связано с превращением F -центров в F' -центры, обусловлена присутствием либо F' -центров, либо вакантных галоидных узлов, образующихся при этом.

Появление интенсивной α -полосы при очень незначительной F' -полосе при окрашивании кристалла действием рентгеновских лучей при низкой температуре заставляет заключить, что α -полоса связана с вакантными галоидными узлами, а не с F' -центрами.

Ряд авторов [26, 28] сопоставляют α -полосу с U' -полосой, обнаруженной Томасом [30] в смешанных кристаллах КН — КВг.

U' и α -полосы имеют одинаковые свойства. Это относится как к их термической устойчивости, так и к люминесценции при поглощении света в этих полосах.

При поглощении света как в α -полосе, так и в U' -полосе интенсивность этих полос медленно уменьшается и восстанавливается исходное состояние кристалла.

Природа α - и β -полос поглощения

β -Полосу и не отличимые друг от друга α - и U' -полосы связывают с первой полосой собственного поглощения кристалла. Естественно предположить, что локальные нарушения кристаллической решетки, а именно, такие дефекты, как F -центры и вакантные узлы, могут вызвать определенные смещения спектра собственного поглощения, т. е. могут дать новые хорошо выраженные полосы поглощения, накладывающиеся на длинноволновый край собственного поглощения.

Это согласуется с гипотезой Прингсгейма [25], который рассматривает β -полосу, как смещенную в результате наличия F -центров, а α -полосу, как смещенную, вследствие наличия вакантных узлов, полосу собственного поглощения.

Эта гипотеза о природе α - и β -полос дает возможность объяснить ряд наблюдавшихся фактов.

Иную трактовку α - и β -полос дают Глазнер и Томпкинс [20]. β -Полоса обязана своим происхождением наличию изолированных вакантных катионных узлов, которые вызывают смещение максимума первой полосы собственного поглощения кристалла; α -полоса связывается с наличием комплексов вакантных узлов, образующихся при низких температурах, когда подвижность вакантных катионных узлов ограничена и поэтому разделение дублетов (вакантных пар) является неполным.

3. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ В ОКРАШЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Различные электронные центры, образующиеся при захвате электронов дефектами кристаллической решетки, обуславливают появление в видимой и инфракрасной областях спектра поглощения кристалла ряда полос: F , F' , R_1 , R_2 , M , N .

В сводной табл. 4 даны спектральные положения полос поглощения электронных центров, наблюдавшихся при различных условиях окраски и измерения щелочно-галоидных кристаллов.

Таблица 4

Спектральные положения полос поглощения электронных центров окраски

Кристалл	NaCl		KCl		KBr	
	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ	температура наблюдения и условия окраски	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ	температура наблюдения и условия окраски	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ	температура наблюдения и условия окраски
F	470	Комнат., фотохим. [32] То же [34] Комнат., фотохим. [31] Комнат., аддитив. [33] 20° К, аддитив. [35] 5° К, фотохим. [9]	563	Комнат., фотохим. [32]	630	Комнат., фотохим. [32]; аддитив. [33]
	465		562	Комнат., аддитив. [33]	631	Комнат., фотохим. [34]
	458		556	Комнат., фотохим. [31]	625	» фотохим. [31]
	472		560	То же [34]	602	28° К [35]
	454		533	18° К, аддитив. [12]		
450	537	83° К, аддитив. [12]				
		540	28° К [35]			
F'	510	140° К [36]	750	170° К, аддитив. [37]	700	170° К, аддитив. [37]
R ₁	540	90° К, фотохим. [38]	675	Комнат., фотохим. [7] 78° К, аддитив. [41]	750	90° К, фотохим. [38]
	550	78° К, фотохим. [39]	680	Комнат., фотохим. [38]		
			685	Комнат., аддитив. [40]		
			665	78° К, аддитив. [40]		
			650	103° К, аддитив. [42, 43] 83° К, фотохим. [44] 18° К, аддитив. [12] 83° К, аддитив. [12]		

Таблица 4 (продолжение)

Кристалл	NaCl		KCl		KBr	
	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ	температура наблюдения и условия окраски	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ	температура наблюдения и условия окраски	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ	температура наблюдения и условия окраски
R_2	595	90° К, фотохим. [38] 78° К, фотохим. [39]	730 735 733 732 725	Комнат., фотохим. [38, 37] Комнат., аддитив. [40, 41] 83° К, фотохим. [44] 18° К, аддитив. [12] 83° К, аддитив. [12] 103° К, аддитив. [42, 43]	790	90° К, фотохим. [38]
	M	720	Комнат., фотохим. [32, 39]	820	Комнат., фотохим. [32, 38]	900
725		То же [34]		Комнат., аддитив. [45]	899	То же [34]
705		Комнат., аддитив. [45]		78° К, аддитив. [40]	920	Комнат., аддитив. [45] Комнат., бомбардировка электронами при 203° К [7]
700		Комнат., введение электронов [34]	830 835	Комнат., фотохим. [7, 44] Комнат., аддитив. [40]		
N	710	90° К, фотохим. [38]	800	Комнат., введение электронов [34]	875	Комнат., введение электронов [34]
	830	Комнат., фотохим. [34]	990 1000 980 970	83° К, фотохим. [44] 103° К, аддитив. [42, 43]	895	90° К, фотохим. [38]
					1090 1100	Комнат., фотохим. [46] То же [34]

F-Полоса

Критический анализ моделей F -центра, предложенных различными авторами, дан в монографии С. И. Пекара [48].

Теоретические исследования С. И. Пекара и его сотрудников [49, 50], связанные с развитием гипотезы Л. Д. Ландау [51] об автолокализации электрона в идеальном кристалле в результате поляризации решетки полем самого электрона, привели к новым представлениям об F -центре, как поляроне, локализовавшемся своим центром на месте отсутствующего иона галоида. F -Полоса обусловлена переходом $1s - 2p$. Модель F -центра, предложенная и изученная С. И. Пекаром, дает возможность объяснить некоторые оптические и электрические свойства кристаллов и находится в согласии с экспериментальными данными.

Экспериментальные исследования свойств F -полосы настолько разнообразны и многочисленны, что не могут быть здесь полностью охвачены [52—55, 3, 21].

Исследования полуширины F -полосы в кристаллах, окрашенных различными способами при различных температурах [9, 35, 36, 56], свидетельствуют о том, что свойства F -центров в некоторой степени зависят от условий, при которых они были созданы. На сложность структуры F -полосы указывают также данные по оптическому обесцвечиванию F -центров в KBr при 5° К, 78° К [57] и при комнатной температуре [33], по фотопроводимости [46, 58] и люминесценции окрашенных кристаллов [59].

Оберли [46, 58], исследуя фотопроводимость окрашенных щелочно-галогидных кристаллов, приходит к выводу о том, что существуют два типа F -центров: один тип — «мягкие» F -центры, способные к обесцвечиванию и обуславливающие фотопроводимость, второй тип — «жесткие» F -центры, не способные к обесцвечиванию. Относительная концентрация «мягких» и «жестких» F -центров зависит от жесткости рентгеновского излучения, которым проводилось облучение кристалла. F -Полоса рассматривается как результат наложения полос поглощения этих двух видов центров. Это предположение может объяснить наблюдающееся при обесцвечивании небольшое смещение максимума F -полосы поглощения.

Однако, по мнению Маркгема [60] и Зейтца [21], нет существенной необходимости предполагать, что имеются два совершенно различных по структуре типа F -центров. Различные свойства окрашенных кристаллов, приписываемые «мягким» и «жестким» F -центрам, можно объяснить взаимодействием F -центров с другими дефектами решетки, находящимися в окрестности F -центров. Так, например, предполагается, что все F -центры одинаковы, однако окружение их может быть различным: F -центры в аддитивно окрашенных кристаллах находятся в более совершенной решетке, тогда как F -центры, созданные при 5° К, окружены вакантными узлами и V -центрами.

В последнее время к исследованию центров окраски успешно применяется новый метод — изучение парамагнитного резонансного поглощения. Этот метод открывает новые интересные свойства центров окраски [61].

F'-Полоса

При соответствующей температуре (для NaCl ниже 25°, KCl ниже —75°) под действием F -света разрушается F -полоса и появляется широкая F' -полоса, расположенная с длинноволновой стороны от F -полосы; кристалл переходит в «возбужденное» состояние. При последующем

нагревании кристалла или под действием F' -света появляется электропроводность, F' -полоса исчезает, восстанавливается F -полоса [54, 55].

При образовании одного F' -центра исчезают два F -центра; при исчезновении каждого F' -центра восстанавливаются два F -центра [37]. Эти давно известные свойства F' -центров можно объяснить, предположив, что F' -центр представляет собой F -центр, присоединивший к себе второй электрон.

С. И. Пекар и О. Ф. Томасевич [62] рассмотрели в качестве модели F' -центра два электрона, локализовавшихся вблизи вакантного галогидного узла, в инерционно поляризующейся диэлектрической среде. О. Ф. Томасевич [63] рассчитала энергетический спектр F' -центров в щелочно-галогидных кристаллах. Показано, что поглощение света в F' -полосе переводит систему непосредственно в диссоциированное состояние; для диссоциации не требуется никакой тепловой флуктуации; квантовый выход фотодиссоциации должен быть равен единице, независимо от температуры. Эти выводы хорошо объясняют квантовый выход фотодиссоциации F' -центров при низких температурах [37], а также результаты исследования при низкой температуре фотопроводимости кристаллов, содержащих F' -центры, показавшие, что под действием F' -света F' -центр ионизируется при любых низких температурах [64]. Вычисленные энергии диссоциации F' -центра на F -центр и полярон в кристаллах NaCl, KCl и KBr по порядку величины согласуются с экспериментальными данными.

Большой интерес представляют новые исследования щелочно-галогидных кристаллов, окрашенных действием рентгеновских лучей при 5° К, показавшие отсутствие с длинноволновой стороны от F -полосы каких-либо полос поглощения, за исключением очень слабой F' -полосы, обнаруженной только в NaCl и KBr при высокой интенсивности рентгеновского облучения (~50 ма, 50 kV) [4].

При облучении кристалла NaCl рентгеновскими лучами при комнатной температуре [300° К) происходит, по-видимому, образование F' -центров, однако время жизни их невелико (порядка 1—2 мин.) [10, 54]. Поэтому, чтобы наблюдать F' -полосу, кристалл после рентгеновского облучения при 300° К охлаждался до 78° К, после чего обнаруживаются F' - и M -полосы. Если же кристалл, окрашенный при 300° К, обесцвечивать F -светом, повторяя этот процесс несколько раз, то при охлаждении кристалла до 78° К вместо F' -полосы наблюдаются две полосы — R_1 и R_2 , которые, в противоположность F' -полосе, являются устойчивыми.

Таким образом, F' -полоса, в отличие от R -полос, наблюдавшихся в той же спектральной области, термически неустойчива и разрушается в темноте при температурах выше тех, при которых она была образована. Типичным для поведения F' -полосы является то, что при обесцвечивании F' -полосы восстанавливается F -полоса. Плятт и Маркге [10, 54] высказывают предположение, что «возбужденное» состояние кристалла NaCl при комнатной температуре обусловлено наличием R -полос, а не F' -полос, как это принято считать.

M -Полоса

Экспериментальные исследования установили следующие свойства M -полосы, называемой Петровым S -полосой [42, 43]:

1. M -Полоса обнаруживается как в фотохимически, так и аддитивно окрашенных кристаллах.

В кристаллах, окрашенных действием рентгеновских лучей, M -полоса появляется одновременно с F -полосой во время облучения рентге-

новскими лучами [32, 66]. Однако в кристаллах, окрашенных при температуре жидкого водорода или жидкого гелия, M -полоса не наблюдается.

В аддитивно окрашенных кристаллах KCl, KBr, NaCl M -полоса не является неизменным спутником F -полосы, а появляется только в результате продолжительного действия F -света на кристалл [42, 43, 45] (рис. 4).

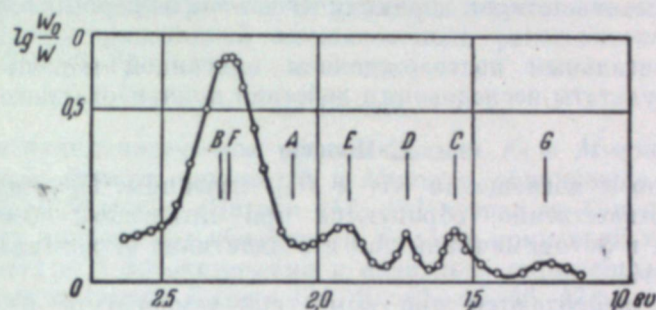


Рис. 4. Спектр поглощения аддитивно окрашенного KCl после действия F -света в течение 122 мин. Измерено при -170° (Петров [42, 43]).

M -Полоса наблюдалась также при окрашивании кристаллов методом введения в них электронов [34].

2. M -Полоса очень чувствительна к температуре. При понижении температуры она смещается в сторону коротких длин волн, высота максимума ее возрастает.

3. M -Центры светочувствительны.

а) M -Центры разрушаются под действием света, поглощаемого ими. В аддитивно окрашенных кристаллах этот процесс сопровождается восстановлением F -полосы.

Таким образом, установлено взаимное превращение F - и M -центров под действием монохроматического F - или M -света, что указывает на то, что M -центры являются фотоэлектрически активными. Превращение F -центров в M -центры и обратный переход не являются полными; интенсивность обеих полос при этом уменьшается, в результате чего появляются новые так называемые R -полосы, лежащие в области между F - и M -полосами, и ряд других полос, лежащих с длинноволновой стороны от M -полосы.

б) M -Полоса обесцвечивается под действием поляризованного света [67]. Наиболее сильное обесцвечивание наблюдается всегда для света, поляризованного в том направлении, что и обесцвечивающее излучение.

4. M -Полоса под действием M -света обнаруживает фотопроводимость [46, 47, 58].

Зейтц предположил, что M -центр представляет собой электрон, присоединившийся к одному вакантному металлическому и двум вакантным

Рис. 5. Модели электронных центров окраски по Зейтцу [3].

□ — вакантный галогидный узел; ● — электрон.

галоидным узлам, или иначе: M -центр — это F -центр, присоединившийся к паре вакантных узлов (рис. 5).

На основании модели M -центра Зейтца была вычислена волновая функция и энергия возбуждения M -центра, рассчитаны уровни возбуждения [63]. Установлено хорошее совпадение наблюдаемого спектрального положения M -полосы в LiCl и NaCl с рассчитанными, если предположить, что M -полоса соответствует переходу M -центра на первый возбужденный уровень.

Экспериментальным подтверждением описанной модели M -центров являются результаты исследования действия поляризованного света [67].

R -Полосы

Две R -полосы поглощения (R_1 и R_2), названные Петровым E - и D -полосами соответственно, образуются при оптическом обесцвечивании F -полосы как в фотохимически, так и в аддитивно окрашенных кристаллах [7, 40—44].

R -Полосы наблюдаются при комнатной температуре и при температуре -170°C . В кристаллах, окрашенных при температуре жидкого гелия и жидкого водорода, R -полосы не наблюдаются.

В фотохимически окрашенных кристаллах NaCl и KBr при комнатной температуре R_1 и R_2 -полосы разделить не удается.

Мольнар [38] показал, что это разделение достигается охлаждением кристалла до 90°K , а Плятт и Маркгем [39] охлаждали для этого кристалл NaCl , рентгенизованный при 300°K , до 78°K .

При оптическом обесцвечивании F -полосы M - и R -полосы появляются не одновременно: первой появляется M -полоса, а затем и R -полоса [42, 43].

Учида и Яги [34], исследуя при комнатной температуре KCl , NaCl , KBr , LiF , окрашенные действием рентгеновских лучей или методом введения электронов внутрь кристалла, обнаружили в каждом из кристаллов шесть R -полос. На основании монотонного убывания интенсивности всех R -полос при облучении кристалла светом, поглощаемым любой из этих R -полос, авторы пришли к заключению, что все шесть полос принадлежат одному и тому же типу центров.

Исследования устойчивости R -центров дают противоречивые результаты. Мольнар показал, что R -центры устойчивы при комнатной температуре, а также при освещении видимым светом. Однако имеются указания на некоторую неустойчивость R -полосы при комнатной температуре [7]. Кроме того, наблюдалось появление фототока под действием R -света в рентгенизованных кристаллах KCl и KBr , в которых R -полоса была создана в результате действия F -света [46, 47].

Н. П. Калабухов [69] связывает появление темновых токов в окрашенных щелочно-галоидных кристаллах с наличием в них R_1 - и R_2 -центров, называя их R - и R' -центрами.

На основании значительной устойчивости R -центров было высказано предположение [3] о том, что R -центры являются первыми агрегатами — молекулами F -центров и могут быть качественно отождествлены с F_2 - и F_2^+ -центрами (рис. 5).

F_2 -Центром или двойным центром окраски называется совокупность двух близко расположенных F -центров, сильно взаимодействующих друг с другом (аналогично H_2 -молекуле); F_2^+ -центром называют F_2 -центр, потерявший электрон.

Рассматривая квантово-механическую систему, состоящую из двух близко расположенных центров, М. Ф. Дейген [70] показал, что взаи-

модействие между ними приводит к образованию новой системы — двойного центра окраски. F_2 -Центр может возбуждаться светом, вследствие этого возможны полосы поглощения света в кристаллах, обусловленные этими центрами. Вычисленные положения максимумов поглощения света F_2 -центрами в KCl и KBr с точностью до погрешности расчета совпадают с положением максимумов R -полос.

Анизотропия F_2 -центров подтверждается исследованиями П. П. Феофилова [71] поляризованной люминесценции рентгенизованных фторидов: NaF , LiF , CaF_2 .

N -Полоса

При частичном оптическом обесцвечивании F - и M -полос в близкой инфракрасной области, помимо R - и M -полос, обнаружена новая полоса поглощения — N -полоса (Петров [42, 43] назвал ее G -полосой).

N -Полоса поглощения обнаружена как при комнатной, так и при низкой температуре в фотохимически и аддитивно окрашенных кристаллах, подвергнутых действию F -света [34, 40, 42—44, 46, 47].

Ввиду того, что экспериментальные данные относительно N -полос в щелочно-галоидных кристаллах крайне ограничены, в настоящее время нет еще определенного мнения о природе N -центров и их модели. Ряд гипотетических моделей N -центров предложен Зейтцем [21], однако еще ни одна из этих моделей не имеет экспериментального подтверждения.

R' -полоса

В результате оптического воздействия на окрашенный кристалл, а именно под действием F -света, при комнатной температуре возникают

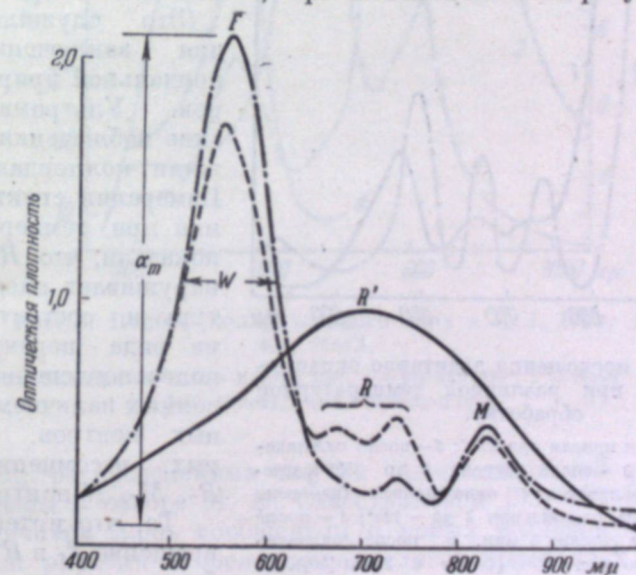


Рис. 6. Спектр поглощения аддитивно окрашенного KCl при 20° .

— первоначальная кривая; --- после 85 мин. облучения светом дуги при охлаждении струей воздуха; - - - после 2 мин. облучения без охлаждения (Скотт и Ваш [40]).

только R_1 -, R_2 -, M -полосы. Если же окрашенный кристалл подвергать одновременному освещению и нагреву (не выше 100°C), то возникает

широкая полоса поглощения, названная R' -полосой (рис. 6). При исключении оптического воздействия путем нагрева кристалла в темноте также удается получить широкую полосу поглощения, перекрывающую R_1 , R_2 , M -полосы. Эту широкую полосу Скотт и Бапп [40] тоже называют R' -полосой.

Однако, принимая во внимание результаты последующих исследований поведения и свойств этой полосы, следует разграничить полосы, образующиеся при совместной оптической и термической обработке (R' -полосы) от полос, возникающих только при одной термической обработке. Свойства последних будут рассмотрены далее.

Опыты по температурной обработке кристалла, обнаруживающего R' -полосу, показывают нечувствительность ее к понижению температуры. С понижением температуры заметно очень малое смещение максимума полосы в сторону коротких длин волн, причем форма и интенсивность ее практически не изменяются (рис. 7).

Это служило основой для заключения о коллоидальной природе R' -центров. Ультрамикроскопические наблюдения не обнаружили коллоидальной фазы. Измерения спектра поглощения при температуре -195° показали, что R' -полоса обнаруживает сложную структуру и состоит, возможно, из ряда перекрывающихся полос поглощения, обусловленных наличием разнообразных центров, среди которых, несомненно, имеются R -, M -, N -центры.

То, что интенсивное превращение F - в R' -полосу требует главным образом термического воздействия, увеличивающего подвижность ионов, и сопровождается уменьшением парамагнетизма кристалла [72], а также исследование парамагнитного резонанса в окрашенных кристаллах позволяют заключить, что R -, M -, N -полосы обусловлены агрегатами F -центров.

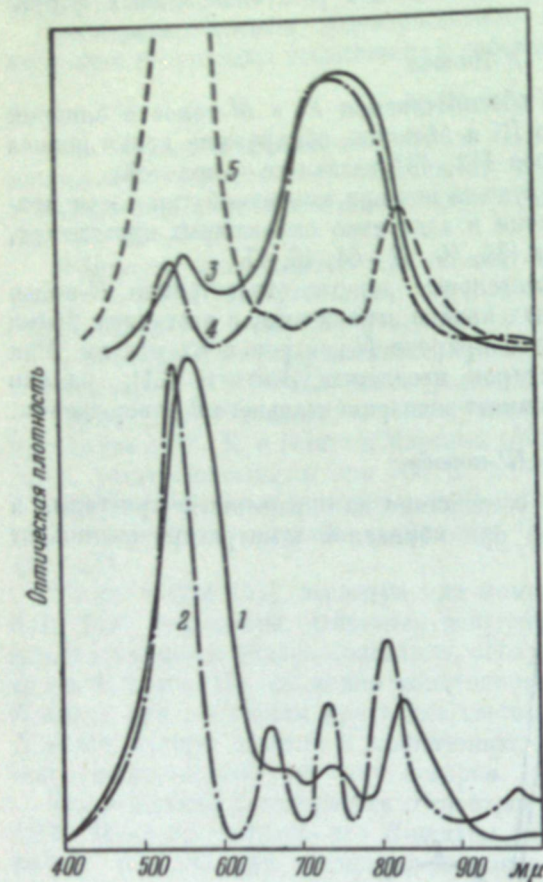


Рис. 7. Спектр поглощения аддитивно окрашенного кристалла при различной температурной обработке.

1 — первоначальная кривая при 20°C ; 2 — после охлаждения 1 до -195° ; 3 — после нагрева 1 до 350° в течение 7 мин. с последующим охлаждением (измерено при 20°); 4 — после охлаждения 3 до -195° ; 5 — после нагрева 3 до 510° в течение 4 мин. и после охлаждения. Измерено при 20°C (Скотт и Бапп [40]).

увеличивающего подвижность ионов, и сопровождается уменьшением парамагнетизма кристалла [72], а также исследование парамагнитного резонанса в окрашенных кристаллах позволяют заключить, что R -, M -, N -полосы обусловлены агрегатами F -центров.

4. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ КОЛЛОИДАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

При определенных условиях опыта в красной области спектра поглощения окрашенных щелочно-галогидных кристаллов могут быть обнаружены полосы, отличные по своим свойствам от F -, F' -, M -, R -, N -полос. Появление этих полос связывают с коллоидальным распределением металла внутри кристаллической решетки. Свойства мельчайших кристалли-

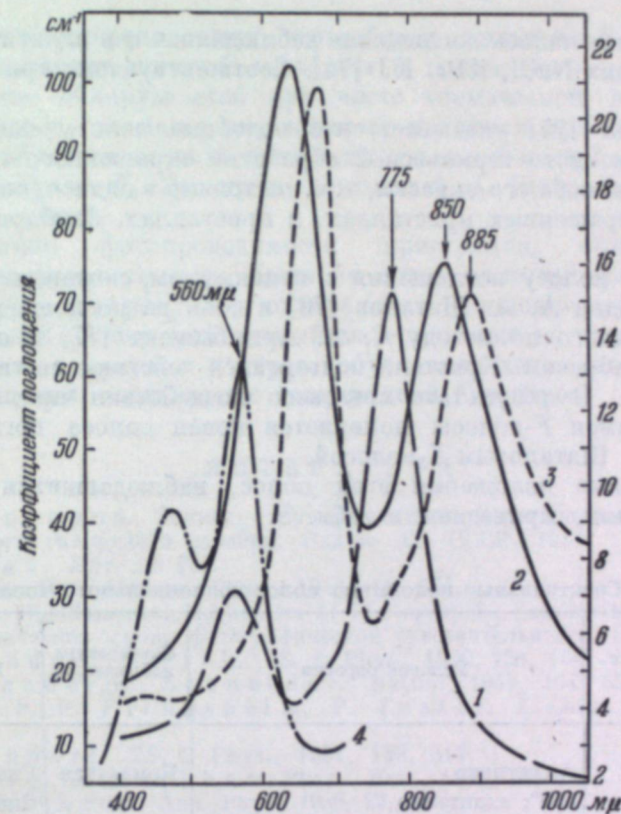


Рис. 8. Полосы коллоидального типа в KCl, KBr, KJ, NaCl.

1 — KCl при 350°C ; 2 — KI при 350° ; 3 — KJ при 350° ; 4 — NaCl при 545° (Скотт, Смит и Томпсон [74]).

ческих частиц, распределенных внутри кристаллической решетки, детально изложены в обзоре М. В. Савостьяновой [53, 73].

Мы ограничимся лишь сообщением о новых исследованиях свойств коллоидальной окраски в щелочно-галогидных кристаллах.

Образование коллоидальных частиц в окрашенных щелочно-галогидных кристаллах тесно связано с процессом коагуляции F -центров. Как уже указывалось, первыми продуктами коагуляции F -центров являются M -, R -, N -центры. Агрегаты коллоидальных размеров представляют собой конечный результат коагуляции, однако полосы R и N никогда не предшествуют и не сопутствуют появлению коллоидальной полосы, что указывает, по-видимому, на то, что эти центры не являются начальным этапом термической коагуляции F -центров.

При чисто термической коагуляции F -центров, т. е. при нагревании в темноте аддитивно окрашенного кристалла KCl , содержащего большую исходную концентрацию центров ($5 \cdot 10^{17}$ центров/ cm^3), Скотт и Смит [41] наблюдали появление новой узкой симметричной полосы поглощения около 760 м μ при одновременном ослаблении F -полосы. Авторы приписали эту полосу коллоидально распределенному металлу и называли ее коллоидальной. В кристаллах с концентрацией F -центров меньшей, чем концентрация насыщения, эта коллоидальная полоса около 760 м μ не наблюдается.

Аналогичные полосы поглощения наблюдались и в аддитивно окрашенных кристаллах $NaCl$, KBr , KJ [74]. Соответствующие кривые показаны на рис. 8.

Вестервельт [75] указывает, что подобные полосы поглощения появляются при чисто термической обработке окрашенного кристалла независимо от способа его окраски, т. е. не только в аддитивно, но и в фотохимически окрашенных кристаллах, в кристаллах, бомбардированных электронами.

Такую же полосу поглощения с максимумом, лежащим между 740—750 м μ , наблюдал А. А. Шаталов [76] в спектре поглощения кристалла KCl , окрашенного по методу С. А. Арцыбышева [77] и обработанного совсем иным образом. Кристалл подвергался действию света при высоких температурах. В результате светового воздействия при температурах 300—270° взамен F -полосы появляется новая полоса поглощения, названная А. А. Шаталовым X -полосой.

Спектральные положения этих полос, наблюдавшихся различными исследователями, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Спектральные положения полос коллоидального типа

Кристалл	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ	Условия окраски	Температура наблюдения, °C	Исследователи
KCl	760	Аддитивно	Комнатная	Скотт и Смит [41]
	775	350°; аддитивно		
	765	При всех способах окраски	»	Скотт, Смит, Томпсон [74], Вестервельт [75]
$NaCl$	560	545°; аддитивно	Комнатная	Скотт, Смит, Томпсон [74]
	580	При всех способах окраски	»	Вестервельт [75]
	559		Комнатная	Савостьянова [73]
KBr	850	350°; аддитивно	Комнатная	Скотт, Смит, Томпсон [74]
	825	При всех способах окраски	»	Вестервельт [75]
KJ	885	350°; аддитивно	-194	Скотт, Смит, Томпсон [74]

Полоса коллоидального типа обычно обнаруживается в термическом равновесии с уменьшающейся F -полосой. Скорость достижения равновесия увеличивается с повышением температуры.

Спектральное положение, ширина и интенсивность полос коллоидального типа почти не чувствительны к понижению температуры в отличие от F -, M -, R -, N -полос, на которые изменение температуры влияет очень резко. Нечувствительность полосы коллоидального типа к понижению температуры является одним из аргументов в пользу коллоидальной природы ее.

А. А. Шаталов предполагает, что наблюдавшаяся им X -полоса, спектральное положение которой совпадает с положением полосы коллоидального типа, обнаруженной при чисто термической коагуляции F -центров, обусловлена центрами, которые являются простейшими первоначальными образованиями на пути коллоидальной коагуляции, а именно: двойными центрами F_2 . Это предположение А. А. Шаталов подтверждает рядом соображений.

Исследования фотопроводимости кристаллов, обнаруживающих полосы коллоидального типа, были бы очень полезны при решении вопроса о природе центров, обуславливающих появление этих полос.

Приведенный экспериментальный материал еще не дает возможности решить вопрос о природе центров, обуславливающих появление новых полос поглощения, связанных с коагуляцией F -центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Кириллов. Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галогидного серебра. Изд-во АН СССР, 1954.
2. Мольнар. Цит. по [3].
3. F. Seitz. Rev. Modern. Phys., 1946, 18, 384.
4. H. Pick. Fundamental Mechanism of Photographs with Sensitivity, London, 1951, 9; Сб. Физические основы фотографической чувствительности. ИЛ, 1953, стр. 95.
5. H. Dorendorf, H. Pick. ZS. f. Phys., 1950, 128, 166.
6. J. Alexander, E. Schneider. Nature, 1949, 164, 653.
7. R. Casler, P. Pringsheim, P. Juster. J. Chem. Phys., 1950, 18, 1564.
8. H. Dorendorf. ZS. f. Phys., 1951, 129, 317.
9. W. Duerig, J. Markham. Phys. Rev., 1952, 88, 1043.
10. F. Kleinschrod. Ann. Phys., 1936, 27, 97.
11. H. Pick. Ann. Phys., 1940, 37, 421.
12. F. Geiger. Phys. Rev., 1955, 97, 560.
13. H. Etzel, F. Geiger. Phys. Rev., 1954, 96, 225.
14. W. Duerig. Phys. Rev., 1954, 94, 65.
15. R. Casler, P. Pringsheim, P. Juster. J. Chem. Phys., 1950, 18, 887.
16. E. Mollwo. Ann. Phys., 1937, 29, 394.
17. Л. М. Шамо́вский. ДАН СССР, 1953, 91, 229.
18. М. Л. Кац. ДАН СССР, 1947, 58, 1935; Изв. АН СССР, серия физ., 1951, 15, 667; ЖЭТФ, 1952, 22, 78.
19. F. Seitz. Phys. Rev., 1950, 79, 529.
20. A. Glasner, F. Tompkins. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1817.
21. F. Seitz. Rev. Mod. Phys., 1954, 26, 7.
22. F. Seitz. Phys. Rev., 1953, 89, 1299.
23. D. Dutton, W. Heller, R. Maurer. Phys. Rev., 1951, 84, 363.
24. D. Dutton, R. Maurer. Phys. Rev., 1953, 90, 126.
25. C. Delbecq, P. Pringsheim, P. Juster. J. Chem. Phys., 1951, 19, 574.
26. C. Delbecq, P. Pringsheim, P. Juster. J. Chem. Phys., 1951, 20, 746.
27. W. Martienssen. Naturwis., 1951, 38, 428.
28. W. Martienssen. ZS. f. Phys., 1952, 131, 488.
29. E. Burstein a. J. Oberly. Phys. Rev., 1950, 79, 903.
30. H. Thomas. Ann. Phys., 1940, 38, 601.
31. Мольнар. Цит. по Jvey. Phys. Rev., 1947, 72, 341; 1947, 72, 873.

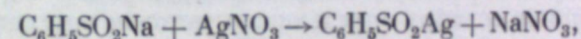
32. R. Ottmer. ZS. Phys., 1928, 46, 798.
33. Л. С. Друскина. ЖЭТФ, 1942, 12, 47.
34. J. Uchida, H. Jagi. J. Phys. Soc. Japan, 1952, 7, 109.
35. E. Mollwo. ZS. Phys., 1933, 85, 56.
36. A. Smakula. ZS. Phys., 1930, 59, 603.
37. H. Rick. Ann. Phys., 1938, 31, 365; 1940, 37, 421.
38. Мольнар. Цит. по [9].
39. R. Platt, J. Markham. Phys. Rev., 1953, 92, 40.
40. A. Scott, L. Burr. Phys. Rev., 1950, 79, 341.
41. A. Scott, W. Smith. Phys. Rev., 1951, 83, 982.
42. S. Petroff. ZS. Phys., 1950, 127, 443.
43. R. W. Pohl. Fundamental Mechanism of Photographic Sensitivity, London, 1951, стр. 4; Сб. Физические основы фотографической чувствительности, ИЛ, 1953, стр. 189.
44. E. Burstein, J. Oberly. Phys. Rev., 1949, 76, 1254.
45. Л. С. Друскина. ЖЭТФ, 1942, 12, 54.
46. J. J. Oberly. Phys. Rev., 1951, 84, 1257.
47. J. J. Oberly. Phys. Rev., 1952, 86, 799.
48. С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. ГИТТЛ, 1951.
49. С. И. Пекар. ЖЭТФ, 1947, 17, 868; 1950, 20, 510.
50. С. И. Пекар, М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, 1948, 18, 481.
51. Л. Д. Ландау. Phys. ZS. Sowjetunion, 1933, 3, 664.
52. М. В. Савостьянова. Усп. физ. наук, 1931, 2, 451.
53. М. В. Савостьянова. Усп. физ. наук, 1939, 22, 1, 168.
54. П. С. Тартаковский. Внутренний фотоэффект в диэлектриках. Гостехиздат, 1940.
55. R. W. Pohl. Proc. Phys. Soc., 1937, 49, Extra part 3.
56. A. Smekal. Ann. Phys., 1940, 38, 340; ZS. Phys., 1940, 116, 525; J. Markham, R. Platt. Phys. Rev., 1953, 91, 219; J. Mador, J. Markham, R. Platt. Phys. Rev., 1953, 91, 1277.
57. J. Markham, R. Platt, J. Mador. Phys. Rev., 1953, 92, 597.
58. J. Oberly. Phys. Rev., 1951, 83, 228.
59. М. Л. Кац. ЖЭТФ, 1948, 18, 164. Изв. АН СССР, 1949, 13, 149.
60. J. Markham. Phys. Rev., 1952, 86, 433; J. Phys. Chem., 1953, 57, 762.
61. C. Hutchison. Phys. Rev., 1949, 75, 1769; M. Tinkham, A. Kip. Phys. Rev., 1951, 83, 657; C. Hutchison, C. Noble. Phys. Rev., 1952, 87, 1125; E. Schneider, T. England. Physica, 1951, 17, 221.
62. С. И. Пекар, О. Ф. Томасевич. ЖЭТФ, 1951, 21, 1218.
63. О. Ф. Томасевич. ЖЭТФ, 1951, 21, 1223.
64. F. Domanic. Ann. Phys., 1943, 43, 187.
65. R. Platt, J. Mador, J. Markham. Phys. Rev., 1953, 91, 219.
66. Мольнар. Цит. по [3, 21].
67. M. Ueta. J. Phys. Soc. Japan, 1952, 7, 107.
68. Inui, Uemura, Toyozawa. Progr. Theoret. Phys. Japan, 1952, 8, 355.
69. Н. П. Калабухов. ЖЭТФ, 1954, 26, 242.
70. М. Ф. Дейген. ЖЭТФ, 1951, 21, 992; 1953, 24, 631.
71. П. П. Феофилов. ДАН СССР, 1953, 92, 545, 743; 1954, 98, 949; ЖЭТФ, 1954, 26, 609.
72. A. Scott, H. Hrostowski, L. Burr. Phys. Rev., 1950, 79, 346.
73. М. В. Савостьянова. Изв. Физико-математического ин-та им. Стеклова, 1930, 3, 169.
74. A. Scott, W. Smith, M. Thompson. J. Phys. Chem., 1953, 57, 757.
75. D. R. Westerwelt. Phys. Rev., 1953, 91, 218; J. Phys. Chem., 1953, 57, 761.
76. А. А. Шаталов. ДАН СССР, 1953, 92, 549.
77. С. А. Арцыбашев. Труды Физического ин-та им. П. Н. Лебедева АН СССР, 1938, 2, вып. 3.

Г. П. ФАЕРМАН, А. Б. СИМКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕНЗОЛСУЛЬФИНОВОКИСЛОГО НАТРИЯ С ИОНАМИ СЕРЕБРА И БРОМИСТЫМ СЕРЕБРОМ

Бензолсульфиновая кислота ($C_6H_5SO_2H$; мол. вес. 142)— довольно хорошо изученное соединение [1—3]— при комнатной температуре представляет собою твердое, бесцветное, мелкокристаллическое вещество с температурой плавления $83-84^\circ$, разлагающееся при нагревании выше 100° . Она хорошо растворима в горячей воде, спирте, эфире, бензоле; трудно растворима в холодной воде; нерастворима в петролейном эфире. Константа диссоциации бензолсульфиновой кислоты, определенная методом измерения электропроводности [4], равна $3,34 \cdot 10^{-2}$.

Бензолсульфиновокислый натрий хорошо растворим в воде, при кристаллизации из воды образуются тонкие бесцветные пластинки состава $C_6H_5SO_2Na \cdot 2H_2O$, теряющие кристаллизационную воду при температуре выше 100° . Соль легко реагирует с раствором $AgNO_3$ по уравнению



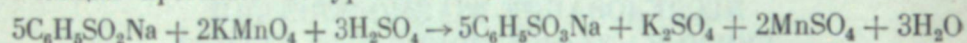
образуя осадок, состоящий из блестящих белых игольчатых кристаллов.

Бензолсульфиновокислый натрий (С-соль) иногда применяется при синтезе фотографических эмульсий в качестве их стабилизатора. Естественно предположить, что его стабилизирующее действие является следствием взаимодействия с бромистым серебром. Чтобы выяснить характер этого взаимодействия, были поставлены опыты исследования равновесия между растворами бензолсульфиновокислового натрия различной концентрации и мелкокристаллическими осадками бромистого серебра.

Это исследование требовало наличия аналитического метода для количественного определения С-соли. Такого метода в нашем распоряжении не было и потому отыскание его было нашей ближайшей задачей. Попытка использовать для этой цели реакцию образования бензолсульфиновокислового серебра успехом не увенчалась. Титрование по Фольгардту оказалось неприменимым из-за того, что бензолсульфиновокислый натрий с солями железа образует соединение яркочерного цвета, маскирующее появление окраски роданистого железа, являющейся в этом методе индикатором конца титрования. Произведенное же нами потенциометрическое титрование 0,1 М раствора $C_6H_5SO_2Na$ 0,1 М раствором $AgNO_3$ показало, что: 1) воспроизводимость повторных опытов была недостаточно хороша и 2) на кривой титрования отсутствует скачок потенциала вблизи эквивалентной точки, что указывает на довольно высокую растворимость $C_6H_5SO_2Ag$.

Бензолсульфиновокислый натрий может рассматриваться как производное сульфата натрия, следовательно, это соединение должно сравнительно легко окисляться.

Попытка применить для определения $C_6H_5SO_2Na$ подометрический метод, обычно используемый для определения Na_2SO_3 , окончилась неудачей, так как под с бензолсульфиновокислым натрием образовывал осадок бурого цвета, притом как в кислой, так и в нейтральной средах. Этот осадок по мере титрования тиосульфатом натрия принимал желтую окраску, а в избытке тиосульфата растворялся. Но, по-видимому, вследствие каких-то побочных реакций воспроизводимость результатов титрования была недостаточна. Более удовлетворительный результат был получен при титровании растворов $C_6H_5SO_2Na$ перманганатом калия. Реакция протекает по уравнению:

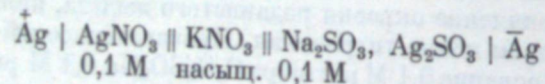


Чтобы избежать или максимально уменьшить разложение $C_6H_5SO_2Na$, в необходимой для титрования перманганатом сернической среде, титруемый $\sim 0,1$ н. (по отношению к $KMnO_4$) раствор разбавлялся в 5 раз и к нему, непосредственно перед титрованием, производившимся 0,1 н. $KMnO_4$, приливались 10 мл $\sim 5\%$ -ного раствора H_2SO_4 . Титрование шло гладко; конец его определялся по появлению исчезающей бурой окраски.

Прежде чем приступить к опытам по изучению взаимодействия $C_6H_5SO_2Na$ с $AgBr$, мы определили растворимость бензолсульфиновокислого серебра. Для этого сливанием эквивалентных растворов $C_6H_5SO_2Na$ и $AgNO_3$ приготавливался осадок $C_6H_5SO_2Ag$, тщательно промывавшийся водой, с многократной декантацией. Затем залитый водою осадок оставлялся на длительное время в термостате, сначала при 25, а затем при 20°, подвергаясь все время перемешиванию. После этого осадок отфильтровывался и в маточном растворе определялась концентрация Ag^+ и $C_6H_5SO_2^-$. Концентрация ионов серебра определялась методом потенциометрического титрования фильтрата 0,01 М раствором KBr и оказалась равной $5,1 \cdot 10^{-3}$ М. Концентрация $C_6H_5SO_2^-$ определялась титрованием фильтрата 0,01 н. раствором $KMnO_4$ по описанной выше методике и оказалась равной $5,5 \cdot 10^{-3}$ М. Определение $[Ag^+]$ нужно считать более точным, так как титрование перманганатом растворов с малой концентрацией аниона $C_6H_5SO_2^-$ затруднительно.

Чтобы сопоставить свойства $C_6H_5SO_2Na$ со свойствами Na_2SO_3 , мы произвели опыты потенциометрического титрования 0,1 М раствора $AgNO_3$ эквивалентным раствором Na_2SO_3 . На кривой титрования вблизи эквивалентной точки наблюдается резкий скачок потенциала. По значению потенциала в эквивалентной точке были определены растворимость Ag_2SO_3 , $S_{Ag_2SO_3} = 5,85 \cdot 10^{-5}$ М, и его произведение растворимости $L_{Ag_2SO_3} = 8,0 \cdot 10^{-13}$. Таким образом, бензолсульфиновокислое серебро оказалось приблизительно в 100 раз более растворимым, чем сульфит серебра.

Произведение растворимости Ag_2SO_3 было определено измерением ЭДС гальванической цепи



и вычислением по уравнению

$$\epsilon = E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^+]_{AgNO_3}}{[Ag^+]_{Ag_2SO_3}}$$

Из опыта было найдено, что при 20° $E_1 = 0,494$ в и $E_2 = 0,234$ в. Вычисление дало для $[Ag^+]_{Ag_2SO_3} = 3,35 \cdot 10^{-6}$

$$L_{Ag_2SO_3} = [Ag^+]^2 \cdot [SO_3^{2-}] = 1,12 \cdot 10^{-12}$$

Осадки $AgBr$, применявшиеся при изучении взаимодействия их с растворами $C_6H_5SO_2Na$, приготавливались приливанием 25 мл 0,3 М $AgNO_3$ к 25 мл 0,3 М раствору KBr при комнатной температуре. Осадок оставлялся на сутки, после чего раствор сливался, а осадок тщательно промывался, с многократной декантацией, дистиллированной водой. Дисперсность полученного таким образом осадка, как показала И. Р. Протас [5], приблизительно соответствует дисперсности $AgBr$ в фотографических эмульсиях. Осадки $AgBr$ приготавливались описанным способом в нескольких колбочках. В каждую из них, содержащую влажный осадок $AgBr$ (1,4 г), прибавлялось по 20 мл раствора бензолсульфиновокислого натрия различной концентрации. Колбочки герметически закрывались и в течение 30 мин. производилось интенсивное встряхивание их содержимого. После этого раствор быстро отфильтровывался и титровался перманганатом калия. Оказалось, что концентрация $C_6H_5SO_2Na$ в растворах, после взаимодействия их с осадком $AgBr$, убывает, т. е. происходит поглощение бензолсульфиновокислого натрия бромистым серебром. Чтобы установить характер этого поглощения, была изучена зависимость его от концентрации $C_6H_5SO_2Na$ в исходном растворе.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Начальная концентрация $C_6H_5SO_2Na$, М/л	Начальная концентрация $(C_0) C_6H_5SO_2Na$, выраженная в мл 0,1 н. $KMnO_4$	Равновесная концентрация $(C) C_6H_5SO_2Na$ в растворе, выраженная в мл 0,1 н. $KMnO_4$	Количество поглощенного $(x) C_6H_5SO_2Na$, выраженное в мл 0,1 н. $KMnO_4$	$\frac{C}{x}$
0,025	8,60	6,80	1,80	4,2
0,05	17,30	14,00	3,30	3,7
0,1	34,75	27,40	7,35	3,7
0,2	69,50	54,70	14,80	4,3
0,3	102,15	82,80	19,35	3,7

Таблица 2

Исходная концентрация $[C_6H_5SO_2Na]$, М/л	Равновесная концентрация $[C_6H_5SO_2^-]_p$, М/л	Поглощено $[C_6H_5SO_2^-]_a$, М/л	pBr		[Br ⁻], г-ион/л		$\frac{[C_6H_5SO_2^-]_a}{[C_6H_5SO_2^-]_p}$	$\frac{[Br^-]}{[C_6H_5SO_2^-]_p}$
			исх.	ост.	исх.	ост.		
370 · 10 ⁻³	360 · 10 ⁻³	10 · 10 ⁻³	6,68	4,85	2,09 · 10 ⁻⁷	14,10 · 10 ⁻⁶	0,028	3,92 · 10 ⁻³
185 · 10 ⁻³	181 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻³	6,64	5,10	2,29 · 10 ⁻⁷	7,94 · 10 ⁻⁶	0,022	4,39 · 10 ⁻³
46 · 10 ⁻³	44 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	6,64	5,49	2,29 · 10 ⁻⁷	3,24 · 10 ⁻⁶	0,045	7,36 · 10 ⁻³
23 · 10 ⁻³	22 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻³	6,68	5,55	2,09 · 10 ⁻⁷	2,82 · 10 ⁻⁶	0,045	12,8 · 10 ⁻³
12 · 10 ⁻³	11 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻³	6,62	5,62	2,40 · 10 ⁻⁷	2,40 · 10 ⁻⁶	0,091	21,82 · 10 ⁻³
					$\frac{2,23 \cdot 10^{-7}}{2,23 \cdot 10^{-7}}$			

Любопытно отметить, что поглощение $C_6H_5SO_2Na$ осадком $AgBr$ происходило только в том случае, если осадок все время оставался влажным. Если осадок перед опытом высушивался, он переставал поглощать $C_6H_5SO_2Na$.

Измерения концентрации ионов брома в насыщенном водном растворе над осадком $AgBr$ и в растворах $C_6H_5SO_2Na$ после взаимодействия их с осадками $AgBr$ показали, что в результате действия растворов $C_6H_5SO_2Na$ на $AgBr$ концентрация ионов брома в них заметно повы-

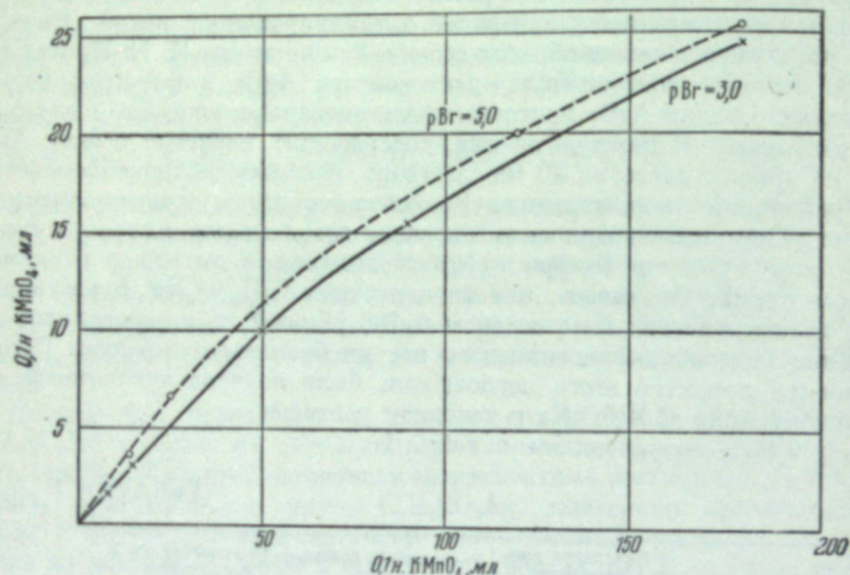


Рис. 1. Зависимость поглощения ионов бензолсульфиновой кислоты осадками бромистого серебра от концентрации растворов при различных pBr .

шается. Следовательно, происходит вытеснение ионами бензолсульфиновой кислоты ионов брома из осадков $AgBr$.

Измерения $[Br^-]$ производились при помощи бромосеребряного электрода, причем специальными опытами было доказано, что в растворах, содержащих различные концентрации ионов брома, присутствие $C_6H_5SO_2Na$ не отражается на значениях потенциалов $AgBr$ -электрода. Соответствующие данные приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что отношение $\frac{[Br^-]_{ост}}{[C_6H_5SO_2^-]_p}$ систематически убывает с ростом концентрации растворов $C_6H_5SO_2Na$, чего не должно было бы быть, если бы между раствором и осадком $AgBr$ устанавливалось равновесие в соответствии с законом действия масс. Отношение $\frac{[C_6H_5SO_2^-]_a}{[C_6H_5SO_2^-]_p}$ с ростом концентрации $C_6H_5SO_2Na$ также убывает, это соответствует тому направлению изменения этой величины, которое следует ожидать при наличии адсорбционного поглощения. В то же время с ростом концентрации исходных растворов $C_6H_5SO_2Na$ увеличивается количество вытесненных из осадка ионов брома. Факт обмена ионами $C_6H_5SO_2^-$ и Br^- подтверждается опытами, поставленными с целью выяснить вопрос, — в какой мере присутствие ионов брома в исходном растворе влияет на количество ионов $C_6H_5SO_2^-$, поглощенных осадком. Для этого в исходных растворах, помимо

$C_6H_5SO_2Na$, растворялся еще и KBr в таких количествах, чтобы pBr растворов были равны 5,0 и 3,0. В остальных опытах производились так же, как описано выше. Эти опыты отчетливо показали, что количество поглощаемых осадком ионов $C_6H_5SO_2^-$ заметно уменьшается при увеличении концентрации ионов Br^- в исходном растворе (рис. 1).

Одновременно, для сравнения, изучалось взаимодействие между растворами Na_2SO_3 и осадками $AgBr$. Концентрация Na_2SO_3 в исходных и равновесных растворах определялась иодометрическим титрованием

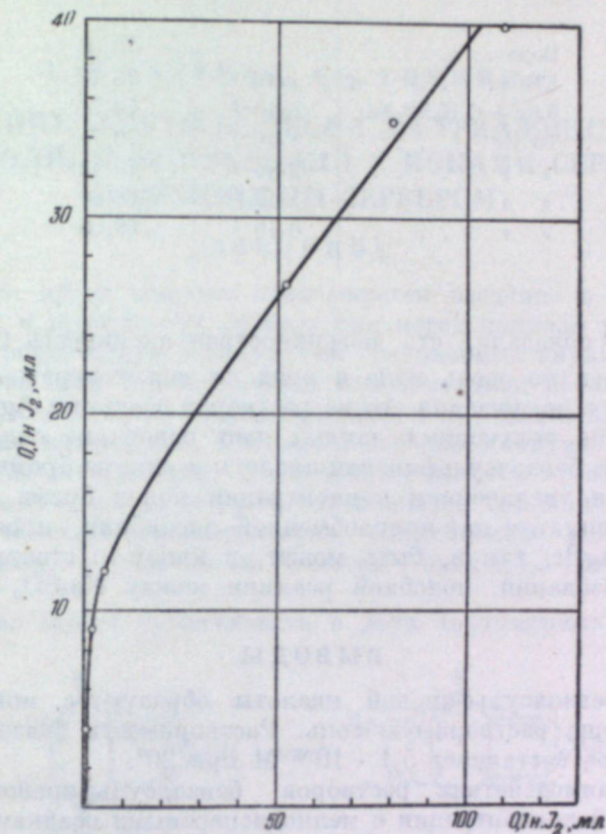


Рис. 2. Зависимость количества Na_2SO_3 , поглощаемого осадками бромистого серебра от концентрации растворов.

в нейтральной среде, причем специальными опытами было установлено, что за время титрования обменная реакция между $AgBr$ и I^- не успевает пройти сколько-нибудь значительно. Результаты этих опытов, приведенные на рис. 2, показывают, что происходит заметное поглощение Na_2SO_3 осадком $AgBr$, идущее, по всей вероятности, в значительной степени в результате известной реакции образования комплексного соединения между Na_2SO_3 и $AgBr$.

Как известно, поверхностная активность неорганических солей чаще всего бывает отрицательной. Поэтому нет оснований предполагать, что может происходить поверхностная адсорбция ионов SO_3^{2-} . Так как ионы $C_6H_5SO_2^-$ могут быть скорее поверхностно активны, чем ионы SO_3^{2-} , то мы предприняли опыты определения поверхностного натяжения растворов $C_6H_5SO_2Na$ в $1 \cdot 10^{-5}$ М растворе KBr с целью получить характери-

стику поверхностной активности ионов $C_6H_5SO_2^-$. Измерения производились при 18° методом максимального давления пузырька (по П. А. Ребиндери). Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Измержаемый раствор	Концентрация, моли	σ , динн/см
Вода		73,05
KBr	$1 \cdot 10^{-5}$	73,78
KBr + $C_6H_5SO_2Na$.	$5 \cdot 10^{-2}$	70,71
То же	$1 \cdot 10^{-1}$	70,71
» »	$2 \cdot 10^{-1}$	70,42
» »	$5 \cdot 10^{-1}$	68,30
» »	$6 \cdot 10^{-1}$	68,08

Эти опыты показали, что поверхностная активность $C_6H_5SO_2^-$ хотя и положительна, но очень мала и вряд ли может играть существенную роль в процессе поглощения его из растворов осадками AgBr.

Рассмотрение полученных данных дает основание считать, что поглощение ионов бензолсульфиновой кислоты осадками бромистого серебра сопровождается увеличением концентрации ионов брома в растворе и является результатом как ионнообменной адсорбции, происходящей на поверхности AgBr, так и, быть может, в какой-то степени и реакции комплексообразования, подобной реакции между Na_2SO_3 и AgBr.

ВЫВОДЫ

1. Ионы бензолсульфиновой кислоты образуют с ионами серебра довольно хорошо растворимую соль. Растворимость бензолсульфиновокислого серебра составляет $5,1 \cdot 10^{-9}$ М при 20°.

2. При взаимодействии растворов бензолсульфиновокислого натрия различной концентрации с мелкодисперсными осадками бромистого серебра в них происходит уменьшение концентраций ионов $C_6H_5SO_2^-$ и увеличение концентрации ионов брома. Эти изменения концентраций тем больше, чем концентрированнее исходный раствор $C_6H_5SO_2Na$.

3. Определены растворимость ($S_{Ag_2SO_3} = 5,8 \cdot 10^{-9}$) и произведение растворимости ($L_{Ag_2SO_3} = 1 \pm 0,2 \cdot 10^{-12}$) сульфита серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kalle. Lieb. Ann., 1861, 119, 158.
2. J. W. Brühl. Ber., 1903, 35, 4114.
3. A. Rosenheim, K. Singe. Ber., 1904, 37, 2152.
4. J. U. Lovén. ZS. f. phys. Chem., 1894, 13, 550.
5. И. Р. Протас. Кинофотопромышленность, 1940, 5, 43.

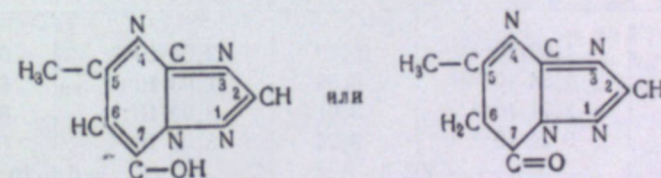
Г. П. ФАЕРМАН, А. Б. СИМКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ 5-МЕТИЛ-7-ОКСИ-1,3,4-ТРИАЗОИНДОЛИЗИНА (СТА-СОЛИ) И ЕГО РЕАКЦИЙ С ИОНАМИ СЕРЕБРА И БРОМИСТЫМ СЕРЕБРОМ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко практикуется введение в фотографические эмульсии, в процессе их синтеза или перед поливом на подложку, разного рода органических веществ, так называемых эмульсионных стабилизаторов. Эти вещества уменьшают или замедляют образование фотографической вуали как при проявлении, так и при длительном хранении фотографических материалов. Тем самым они способствуют стабилизации свойств эмульсий во времени. Среди многих классов органических соединений (преимущественно гетероциклических), в той или иной степени пригодных в качестве стабилизаторов, существенное место занимают триазиноиндолизины, в частности 5-метил-7-окси-1,3,4-триазиноиндолизин (ста-соль) [1].

Это вещество может существовать в двух таутомерных формах [2]:



Эмпирическая формула этого соединения $C_6H_5N_4OH$, мол. вес. 150,08. Оно представляет собою белый мелкокристаллический порошок, разлагающийся при высоких температурах, растворимый в воде, спирте, уксусной кислоте, плохо растворимый в ацетоне, этиловом эфире, бензоле, этилацетате, толуоле, хлороформе и других растворителях.

Мы считали, что исследованию фотографического действия ста-соли, в особенности имеющему целью выяснить причину этого действия, должно предшествовать физико-химическое исследование свойств этого соединения и реакций взаимодействия его с ионами серебра и бромистым серебром. Вследствие этого были поставлены опыты, направленные на выяснение состояния этого вещества в водном растворе, реакций его с ионами серебра и AgBr и свойств продуктов этих реакций.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СТА-СОЛИ

Измерение pH 0,01 М водного раствора ста-соли с помощью стеклянного электрода показало, что этот раствор имеет pH=5,0. Опыты потенцио-

метрического титрования этого раствора 0,05 М раствором КОН позволили установить, что титрование проходит совершенно гладко и что наблюдается отчетливый скачок потенциала при соотношении $\text{KOH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OH} = 1$ моль : 1 моль. Таким образом, выяснилось, что ста-соль в водном растворе является слабой кислотой.

Чтобы определить константу диссоциации этой кислоты, мы воспользовались методом измерения электропроводности ее растворов различной концентрации. Вычисление степени и константы диссоциации производилось по формулам:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_0} \text{ и } K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

λ_0 вычислялось как сумма подвижностей ионов водорода и ста-соли $\lambda_0 = U_{\text{H}^+} + U_{\text{St}^-}$. Значения подвижностей ионов водорода были взяты по литературным данным [3]. Для определения же значений подвижностей U_{St^-} производились измерения электропроводности растворов калийной соли стабилизатора различной концентрации. Будучи нанесены на график в координатах $\lambda_{\text{KSt}} = f(\sqrt{c})$, эти значения хорошо ложились на прямую. Экстраполируя к $\sqrt{c} = 0$, мы находили значение $\lambda_{0\text{KSt}}$. Пользуясь заимствованными из литературных источников [3] значениями U_{K^+} , мы по формуле $U_{\text{St}^-} = \lambda_{0\text{KSt}} - U_{\text{K}^+}$ находили значение U_{St^-} . Измерения производились при температурах 25, 35 и 45°.

В табл. 1, 2 и 3 представлены результаты этих опытов.

Таблица 1

$$t = 25^\circ; \lambda_{0\text{KSt}} = 126; U_{\text{K}^+} = 73,5; U_{\text{H}^+} = 349,8; U_{\text{St}^-} = 52,5$$

Концентрация $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OH}$, М/л	κ	λ_v	α	K
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	10,20	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$6,64 \cdot 10^{-7}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	6,56	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$
$7,5 \cdot 10^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{-5}$	3,61	$8,99 \cdot 10^{-3}$	$6,09 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,24 \cdot 10^{-5}$	3,24	$8,05 \cdot 10^{-3}$	$6,56 \cdot 10^{-7}$
		$\lambda_{0\text{HSt}} = 402,3$	$K_{\text{cp}} = 6,5 \cdot 10^{-7}$	

Таблица 2

$$t = 35^\circ; \lambda_{0\text{KSt}} = 144; U_{\text{K}^+} = 88,6; U_{\text{H}^+} = 395,6; U_{\text{St}^-} = 55,4$$

Концентрация $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OH}$, М/л	κ	λ_v	α	K
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	13,30	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$8,07 \cdot 10^{-7}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-5}$	8,08	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$8,16 \cdot 10^{-7}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	5,72	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$8,15 \cdot 10^{-7}$
$7,5 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-5}$	4,66	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$8,09 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	4,07	$9,03 \cdot 10^{-3}$	$8,20 \cdot 10^{-7}$
		$\lambda_{0\text{HSt}} = 451,0$	$K_{\text{cp}} = 8,1 \cdot 10^{-7}$	

Таблица 3

$$t = 45^\circ; \lambda_{0\text{KSt}} = 178; U_{\text{K}^+} = 102,8; U_{\text{H}^+} = 442,8; U_{\text{St}^-} = 75,2$$

Концентрация $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OH}$, М/л	κ	λ_v	α	K
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	16,1	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$9,98 \cdot 10^{-7}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	10,2	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$9,89 \cdot 10^{-7}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,55 \cdot 10^{-5}$	7,1	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$9,53 \cdot 10^{-7}$
$7,5 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$	5,8	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$9,51 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,03 \cdot 10^{-5}$	5,0	$0,97 \cdot 10^{-2}$	$9,53 \cdot 10^{-7}$
		$\lambda_{0\text{HSt}} = 518$	$K_{\text{cp}} = 9,7 \cdot 10^{-7}$	

Зависимость $K = f(t)$ в изученном интервале температур может быть выражена формулой $K = 2,5 + 0,16 t$.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТА-СОЛИ С ИОНАМИ СЕРЕБРА

При приливании раствора AgNO_3 к раствору ста-соли образуется белый студнеобразный осадок, переходящий при длительном стоянии в кристаллическую форму. Установленный выше факт кислотной диссоциации изучаемого соединения дает основание предполагать, что этот осадок представляет собою его трудно растворимую серебряную соль.

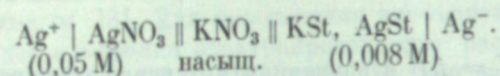
Были предприняты опыты потенциметрического титрования растворов ста-соли раствором AgNO_3 при помощи серебряного электрода в виде проволоочки. Электрод перед опытом тщательно очищался наждачной бумагой, протравливался в растворе HNO_3 (1 : 1) и хорошо промывался водой. Измерения потенциала производились при 20° по отношению к насыщенному каломелевому электроду с точностью до 1 мв. При самом тщательном проведении опыта ни на кривых прямого, ни на кривых обратного титрования 0,01 М раствора ста-соли 0,05 М раствором AgNO_3 не удалось обнаружить скачка потенциала вблизи эквивалентной точки. Это значит, что в условиях нашего опыта не происходило образования трудно растворимого серебряного соединения. Мы предположили, что это является следствием того, что титрование велось в кислой среде ($\text{pH} = 5$). Для проверки правильности этого предположения мы произвели опыты титрования раствором AgNO_3 0,06 М раствора калийной соли стабилизатора, имевшего $\text{pH} = 7,8$, а также щелочных растворов ста-соли. При всех этих опытах на кривой титрования при соотношении $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OH} : \text{Ag}^+ = 1$ моль : 1 г-ион наблюдался резкий скачок потенциала, настолько отчетливый, что мы в дальнейшем пользовались титрованием ста-соли в щелочной среде как методом ее количественного определения.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OH}$

Произведение растворимости серебряной соли стабилизатора определялось следующим образом. К раствору калийной соли стабилизатора прибавлялось эквивалентное количество азотнокислого серебра. Выделяющийся белый студнеобразный осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера и многократно промывался сначала холодной, а затем горячей водой. При этом он приобретал мелкокристаллическую структуру. Тщательно промытый осадок переносился в электродный сосуд для электрода второго

рода и несколько раз промывался раствором калийной соли стабилизатора заданной концентрации. К промытому таким образом осадку прибавлялся тот же раствор и осадок с раствором оставлялся на длительное время, подвергаясь систематическому перемешиванию, чтобы произошло насыщение раствора ионами серебра. В приготовленный таким образом осадок погружался серебряный электрод, подготовлявшийся как описано выше или же представлявший собою впаянную в стеклянную трубочку электролитически посеребренную спираль из платиновой проволоки. Потенциал полученного электрода второго рода через несколько дней приобретал постоянное значение и сохранял его в дальнейшем неизменным на протяжении нескольких месяцев.

Произведение растворимости вычислялось исходя из экспериментально определенного значения ЭДС гальванического элемента



ЭДС такого элемента

$$\varepsilon = E' - E'' = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Ag}^+}}{a''_{\text{Ag}^+}},$$

где E' — потенциал электрода первого рода по отношению к насыщенному каломельному электроду и a'_{Ag^+} — активность ионов серебра в растворе AgNO_3 ; E'' — потенциал электрода второго рода по отношению к насыщенному каломельному электроду и a''_{Ag^+} — активность ионов серебра в растворе KSt .

$$a'_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Ag}^+} \cdot f; \quad a''_{\text{Ag}^+} = \frac{L_{\text{AgSt}}}{a''_{\text{St}^-}},$$

где a''_{St^-} — активность анионов ста-соли в растворе; L_{AgSt} — произведение растворимости серебряной соли стабилизатора.

Коэффициент активности 0,05 M раствора AgNO_3 равен $f = 0,79$ [4]. Коэффициент активности ста-соли неизвестен, поэтому мы принимали его условно равным единице. Вычисление L_{AgSt} производилось по формуле

$$pL_{\text{AgSt}} = -\lg L_{\text{AgSt}} = \frac{zF}{2,303 RT} - \lg (a'_{\text{Ag}^+} \cdot a''_{\text{St}^-}).$$

Было найдено, что

при $t = 20^\circ$:
 $E' = 0,488 \text{ в}; E'' = 0,007 \text{ в}; \varepsilon = E' - E'' = 0,481 \text{ в};$ при $a'_{\text{Ag}^+} = 0,05 \cdot 0,79 = 0,0395 \text{ M}; a''_{\text{St}^-} = 0,008 \text{ M}$ и $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0581 \text{ в.}$ $pL_{\text{AgSt}} = 11,78;$
 $L_{\text{AgSt}} = 1,7 \cdot 10^{-12};$

при $t = 35^\circ$:
 $E' = 0,477 \text{ в}; E'' = 0,006 \text{ в}; \varepsilon = E' - E'' = 0,471 \text{ в};$ при $a'_{\text{Ag}^+} = 0,05 \cdot 0,79 = 0,0395 \text{ M}; a''_{\text{St}^-} = 0,008 \text{ M}$ и $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0611 \text{ в.}$ $pL_{\text{AgSt}} = 11,21;$
 $L_{\text{AgSt}} = 6,2 \cdot 10^{-12};$

при $t = 45^\circ$:
 $E' = 0,469 \text{ в}; E'' = 0,012 \text{ в}; \varepsilon = E' - E'' = 0,457 \text{ в};$ при $a'_{\text{Ag}^+} = 0,05 \cdot 0,79 = 0,0395 \text{ M}; a''_{\text{St}^-} = 0,008 \text{ M}$ и $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0631 \text{ в.}$ $pL_{\text{AgSt}} = 10,93;$
 $L_{\text{AgSt}} = 1,17 \cdot 10^{-11}.$

Таким образом, произведение растворимости $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OAg}$ приблизительно на один порядок больше произведения растворимости AgBr ($L_{\text{AgBr}}(18^\circ) = 4,0 \cdot 10^{-13}$; $L_{\text{AgBr}}(25^\circ) = 6,3 \cdot 10^{-13}$ [5]) и меньше произведения растворимости AgCl почти на два порядка ($L_{\text{AgCl}}(25^\circ) = 1,56 \cdot 10^{-10}$).

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТА-СОЛИ С БРОМИСТЫМ СЕРЕБРОМ

Чтобы выяснить механизм фотографического действия ста-соли, необходимо установить, взаимодействует ли растворенная в фотографической эмульсии ста-соль с твердой фазой эмульсии — кристаллами бромистого серебра и в чем заключается это взаимодействие. В условиях фотографической эмульсии это взаимодействие осложнено присутствием желатины, сенсibilизаторов, краскообразующих компонент и других входящих в состав эмульсии веществ. Поэтому были проведены опыты, имевшие целью исследовать это взаимодействие в «чистом» виде, т. е. в таких условиях, когда взаимодействие происходит только между раствором ста-соли и бромистым серебром.

Осадки бромистого серебра, применявшиеся при этих опытах, имели дисперсность, приблизительно соответствующую дисперсности кристаллов фотографической эмульсии, и готовились следующим образом. К 25 мл 0,3 M раствора KBr прибавлялись 25 мл 0,3 M раствора AgNO_3 . Через сутки осадок промывался многократной декантацией дистиллированной водой до полного отсутствия реакции сливаемого раствора с KJ и AgNO_3 . Концентрация ионов брома в растворе над промытым осадком составляла $2,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, в то время как вычисленная из произведения растворимости L_{AgBr} концентрация должна составлять $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ при 18° . Ко всему количеству полученного таким образом влажного осадка AgBr (1,4 г) прибавлялись 100 мл раствора калийной соли стабилизатора известной концентрации. Смесь помещалась на несколько суток в термостат, подвергаясь все это время систематическому размешиванию. После этого осадок отфильтровывался и в фильтрате определялись концентрации ста-соли и ионов брома.

Концентрация ста-соли как в исходном растворе, так и в фильтрате, определялась описанным выше методом потенциометрического титрования AgNO_3 в слабощелочной среде. Равновесная концентрация ионов брома определялась в фильтрате: 1) при помощи бромосеребряного электрода и 2) потенциометрическим титрованием раствором AgNO_3 в кислой среде ($\text{pH} = 2,0$ создавался прибавлением к фильтрату 2 M раствора HNO_3). Бромосеребряный электрод готовился нанесением на впаянную в стеклянную трубочку платиновую спираль тщательно растертой кашицы, состоявшей из смеси 10% AgBrO_3 и 90% Ag_2O с несколькими каплями воды, и прокалывания его в муфельной печи при 600° в течение 10 мин.

Сопоставление результатов определения концентрации ионов брома в одних и тех же растворах обоими методами дано в табл. 4.

Как видно из таблицы, различие результатов, получаемых обоими методами, не велико. Так как метод потенциометрического титрования представляется из общих аналитических изображений более точным, мы приводим в дальнейшем данные о концентрации ионов Br^- , полученные этим методом.

Вычитая определенную таким способом концентрацию ионов брома из величины суммарной концентрации ионов ста-соли и брома, находимой титрованием фильтрата AgNO_3 в слабощелочной среде, мы определяли равновесную концентрацию ста-соли.

Таблица 4

[StH], м/л	AgBr — электрод		Титрование	
	pBr	[Br ⁻], г-ион/л	pBr	[Br ⁻], г-ион/л
63,25·10 ⁻³	2,67	2,13·10 ⁻³	2,84	1,45·10 ⁻³
31,00·10 ⁻³	3,17	6,76·10 ⁻⁴	3,12	7,60·10 ⁻⁴
15,75·10 ⁻³	3,38	4,17·10 ⁻⁴	3,45	3,55·10 ⁻⁴
7,87·10 ⁻³	3,84	1,44·10 ⁻⁴	3,84	1,45·10 ⁻⁴
3,70·10 ⁻³	4,06	8,71·10 ⁻⁵	4,07	8,5·10 ⁻⁵
1,92·10 ⁻³	4,22	6,03·10 ⁻⁵	4,25	5,5·10 ⁻⁵

Результаты этих опытов приведены в табл. 5, 6 и 7.

Таблица 5

t = 16°

[StH], м/л	[St ⁻]+[Br ⁻]	Δ	$\frac{\Delta}{[StH]}$, %	pBr	[Br ⁻], г-ион/л	[St ⁻], г-ион/л	$\frac{[Br^-]}{[St^-]}$	$\frac{[StH]}{[St^-]}$
63,25·10 ⁻³	57,50·10 ⁻³	5,75·10 ⁻³	9,1	2,84	1,450·10 ⁻³	56,0·10 ⁻³	2,59·10 ⁻²	7,25·10 ⁻³
31,00·10 ⁻³	29,75·10 ⁻³	1,25·10 ⁻³	4,0	3,12	0,760·10 ⁻³	28,7·10 ⁻³	2,65·10 ⁻²	2,3·10 ⁻³
15,75·10 ⁻³	14,75·10 ⁻³	1,00·10 ⁻³	6,3	3,45	0,355·10 ⁻³	14,4·10 ⁻³	2,46·10 ⁻²	1,35·10 ⁻³
7,87·10 ⁻³	7,25·10 ⁻³	0,62·10 ⁻³	7,9	3,84	0,145·10 ⁻³	7,1·10 ⁻³	2,04·10 ⁻²	0,77·10 ⁻³
3,70·10 ⁻³	3,65·10 ⁻³	0,05·10 ⁻³	1,6	4,07	0,085·10 ⁻³	3,6·10 ⁻³	2,87·10 ⁻²	0,10·10 ⁻³
1,92·10 ⁻³	1,90·10 ⁻³	0,02·10 ⁻³	1,3	4,25	0,055·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³	2,89·10 ⁻²	0,02·10 ⁻³
			5,0				(2,5±0,3)·10 ⁻²	

Таблица 6

t = 20°

[StH], м/л	[St ⁻]+[Br ⁻]	Δ	$\frac{\Delta}{[StH]}$, %	pBr	[Br ⁻], г-ион/л	[St ⁻], г-ион/л	$\frac{[Br^-]}{[St^-]}$	$\frac{[StH]}{[St^-]}$
65,8·10 ⁻³	62,55·10 ⁻³	3,25·10 ⁻³	4,9	2,81	1,550·10 ⁻³	61,0·10 ⁻³	2,5·10 ⁻²	4,8·10 ⁻³
43,9·10 ⁻³	41,75·10 ⁻³	2,15·10 ⁻³	4,9	3,07	0,850·10 ⁻³	40,9·10 ⁻³	2,1·10 ⁻²	3,0·10 ⁻³
32,9·10 ⁻³	31,19·10 ⁻³	1,31·10 ⁻³	4,0	3,27	0,590·10 ⁻³	30,6·10 ⁻³	1,9·10 ⁻²	2,3·10 ⁻³
16,4·10 ⁻³	15,56·10 ⁻³	0,84·10 ⁻³	5,1	3,44	0,360·10 ⁻³	15,2·10 ⁻³	2,4·10 ⁻²	1,2·10 ⁻³
8,2·10 ⁻³	7,96·10 ⁻³	0,24·10 ⁻³	2,9	3,80	0,159·10 ⁻³	7,8·10 ⁻³	2,1·10 ⁻²	0,4·10 ⁻³
4,1·10 ⁻³	3,98·10 ⁻³	0,12·10 ⁻³	2,9	4,11	0,078·10 ⁻³	3,9·10 ⁻³	2,0·10 ⁻²	0,2·10 ⁻³
1,9·10 ⁻³	1,84·10 ⁻³	0,06·10 ⁻³	3,2	4,38	0,042·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³	2,3·10 ⁻²	0,1·10 ⁻³
			4,0				(2,2±0,3)·10 ⁻²	

Таблица 7

t = 35°

[StH], м/л	[St ⁻]+[Br ⁻]	Δ	$\frac{\Delta}{[StH]}$, %	pBr	[Br ⁻], г-ион/л	[St ⁻], г-ион/л	$\frac{[Br^-]}{[St^-]}$	$\frac{[StH]}{[St^-]}$
63,25·10 ⁻³	60,25·10 ⁻³	3,00·10 ⁻³	4,7	2,31	4,820·10 ⁻⁴	55,4·10 ⁻³	8,00·10 ⁻²	7,85·10 ⁻³
31,00·10 ⁻³	29,97·10 ⁻³	1,02·10 ⁻³	3,3	2,74	1,820·10 ⁻⁴	28,0·10 ⁻³	6,11·10 ⁻²	3,00·10 ⁻³
15,75·10 ⁻³	14,85·10 ⁻³	0,90·10 ⁻³	5,7	3,58	0,265·10 ⁻⁴	14,6·10 ⁻³	1,80·10 ⁻²	1,15·10 ⁻³
7,87·10 ⁻³	7,55·10 ⁻³	0,32·10 ⁻³	4,1	3,73	0,182·10 ⁻⁴	7,4·10 ⁻³	2,41·10 ⁻²	0,47·10 ⁻³
3,90·10 ⁻³	3,75·10 ⁻³	0,15·10 ⁻³	4,1	4,09	0,080·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻³	2,13·10 ⁻²	0,20·10 ⁻³
1,92·10 ⁻³	1,85·10 ⁻³	0,07·10 ⁻³	3,9	4,38	0,042·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻³	2,32·10 ⁻²	0,12·10 ⁻³
			4,3				(2,16±0,3)·10 ⁻²	

В этих таблицах [StH] — концентрация ста-соли в растворе до взаимодействия с AgBr; [St⁻] — концентрация ионов ста-соли в растворе после взаимодействия с AgBr; [Br⁻] — концентрация ионов Br⁻ в том же растворе; Δ — разность [StH] — ([St⁻] + [Br⁻]); $\frac{[StH]}{[St^-]}$ — количество ста-соли, поглощенное осадком AgBr.

Из данных, содержащихся в табл. 5—7, прежде всего следует, что в результате взаимодействия растворов ста-соли с осадками AgBr наблюдается заметное увеличение концентрации ионов брома в растворе, тем большее, чем был концентрированнее раствор ста-соли. Этот факт указывает на наличие реакции между ста-солью и AgBr, идущей, по всей вероятности, по уравнению $C_6H_5N_4OH + AgBr \rightleftharpoons C_6H_5N_4OAg + HBr$. Возникает вопрос, происходит ли постепенное замещение ионов брома в кристаллической решетке AgBr на ионы ста-соли, идущее до установления равновесия в соответствии с законом действия масс, или же происходит обратная адсорбция на поверхности кристаллов AgBr ионов ста-соли, сопровождающаяся вытеснением в раствор ионов брома?

Наблюдаемое постоянство отношения $\frac{[Br^-]}{[St^-]}$ казалось бы находится в согласии с первым предположением, так как по достижении равновесия должно иметь место соотношение $\frac{[Br^-]}{[St^-]} = \frac{L_{AgBr}}{L_{AgSt}} = const$. Однако численные

величины отношения $\frac{[Br^-]}{[St^-]} = 2,2 - 2,5 \cdot 10^{-2}$, полученные из опыта, почти в 10 раз меньше величины отношения

$$\frac{L_{AgBr}}{L_{AgSt}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-13}}{1,7 \cdot 10^{-12}} = 2,35 \cdot 10^{-1}$$

Результаты вычисления отношений количеств ста-соли, поглощенных осадком AgBr, к соответствующим «равновесным» концентрациям в растворе $\frac{[StH] - [St^-]}{[St^-]}$, приведенные в табл. 8, показывают, что величины этих отношений с возрастанием концентрации ста-соли в растворе растут, в то время как, если бы происходил процесс, характеризующийся каким-либо из видов изотерм адсорбции, эти величины с возрастанием концентрации [StH] должны были бы уменьшаться. Вместе с тем обращает на

Таблица 8

[StH], М/л	16°	35°	[StH], М/л	20°
63,25·10 ⁻³	0,1294	0,1417	65,8·10 ⁻³	0,0787
31,00·10 ⁻³	0,0956	0,1071	43,9·10 ⁻³	0,0734
15,75·10 ⁻³	0,0937	0,0788	32,9·10 ⁻³	0,0752
7,87·10 ⁻³	0,1074	0,0635	16,4·10 ⁻³	0,0789
3,70·10 ⁻³	0,0278	0,0541	8,2·10 ⁻³	0,0513
1,92·10 ⁻³	0,0167	0,0667	4,1·10 ⁻³	0,0513
			1,9·10 ⁻³	0,0555

себя внимание то обстоятельство, что сумма $[St^-] + [Br^-]$ во всех случаях меньше $[StH]$. Приблизительное постоянство отношения $\frac{\Delta}{[StH]}$, систематический характер явления и абсолютные величины Δ , превышающие точность титрования, показывают, что мы имеем дело не с ошибкой опыта, а с систематическим поглощением ста-соли из раствора, не сопровождающимся вытеснением эквивалентного количества ионов брома. Наконец, заслуживает быть отмеченным тот факт, что, если оставить на длительное время более концентрированные растворы ста-соли над осадком AgBr, не подвергая их размешиванию, то над осадком AgBr образуется слой осадка AgSt, ясно различаемый по цвету и студнеобразному характеру структуры.

Все эти факты приводят к заключению, что мы имеем дело с гетерогенной реакцией между растворенной ста-солью и осадком AgBr, идущей в соответствии с законом действия масс, но еще не пришедшей в состояние равновесия, несмотря на длительность опыта и значительный избыток ста-соли в растворах, в особенности более концентрированных. В то же время происходит и адсорбция ста-соли из раствора как на поверхности бромистого серебра, так и на поверхности возникающего осадка AgSt. Повышение температуры не привело к ускорению достижения равновесия. Чтобы установить, насколько прочно удерживает бромистое серебро связанное им количество ста-соли, мы предприняли опыты с целью выяснить, нельзя ли отмыть от осадка AgBr связанную им ста-соль. Мы приготавливали осадки AgBr и обрабатывали их растворами калийной соли стабилизатора так, как это описано выше. После отфильтровывания обработанного раствором осадка AgBr он подвергался промыванию несколькими порциями дистиллированной воды по 50 мл каждая. Эти порции промывных вод собирались отдельно и в каждой из них определялось количество растворенной ста-соли. Суммируя эти количества с количеством ста-соли, содержавшимся в фильтрате, и вычитая сумму из количества ста-соли, содержавшейся в исходном растворе, мы находили то количество связанной AgBr ста-соли, которое не поддавалось отмыванию. В табл. 9 приведены результаты этих опытов. Рассмотрение таблицы показывает, что первые 50 мл воды уже почти полностью отмывают от AgBr то количество ста-соли, которое поддается отмыванию. Полностью отмыть ста-соль от AgBr не удается, на осадке всегда остается некоторое количество ста-соли, в 2—3 раза большее, чем количество вытесненных из осадка ионов брома. Это обстоятельство, а также ход изменения величин отношения количеств «адсорбированной» ста-соли к «неадсорбированному», характеризующее наклон «адсорбционной» кривой, указывают на то, что мы имеем дело со сложным явлением поверхностной гетерогенной реакции, сопровождающейся адсорбцией ионов ста-соли, как на оболочке ее сереб-

Таблица 9

Исходная концентрация [StH], М/л·10 ³	Исходное количество ста-соли, М/л·10 ⁴	Количество ионов ста-соли в фильтрате после взаимодействия с AgBr, г-ион/л·10 ⁴	Количество ста-соли в промывных водах, М/л·10 ⁴			Общее количество ста-соли, не связанной AgBr, М/л·10 ⁴	Количество ста-соли, связанное AgBr, М/л·10 ⁴	Вытеснено Br ⁻ , г-ион/л·10 ⁴	%	%
			1 порция	2 порция	3 порция					
1	2	3	4	5	6	7(3+4+5+6)	8	9	10	11
32,60	32,60	29,99	1,15	0,08	—	31,22	1,40	0,69	2,14	0,0445
26,10	26,10	24,12	0,92	0,02	—	25,06	1,04	0,54	1,92	0,0415
13,05	13,05	12,12	0,48	0,003	—	12,60	0,45	0,20	2,25	0,0357
8,65	8,65	8,05	0,37	Следы	—	8,42	0,23	0,087	2,64	0,0273
2,83	2,83	2,51	0,16	0,003	—	2,67	0,16	0,072	2,22	0,0599
1,42	1,42	1,28	0,01	—	—	1,29	0,14	0,055	2,54	0,1084
0,72	0,72	0,62	Следы	—	—	0,62	0,10	0,035	2,86	0,0161
0,36	0,36	0,30	»	—	—	0,30	0,06	—	—	0,0205

ряной соли, покрывающей кристаллы AgBr, так и на вновь возникающем осадке C₆H₅N₄OAg. Детальная картина явления подлежит еще дальнейшему уточнению, однако уже из описанных опытов ясно, что в результате взаимодействия раствора ста-соли с кристаллами бромистого серебра происходит вытеснение ионов брома с поверхности последних и образование на ней слоя серебряной соли стабилизатора, покрытого, вероятно, моно- или полимолекулярным слоем адсорбированной ста-соли. Этот слой не может быть отмыт от кристаллов и с ним нужно считаться, рассматривая реакции таких кристаллов AgBr с другими веществами, в частности реакцию их восстановления до металлического серебра.

5. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА СТАБИЛИЗАТОРОМ НА ВОССТАНАВЛИВАЕМОСТЬ ИХ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ ПРОЯВИТЕЛЕМ

Из практики синтеза фотографических эмульсий известно, что действие ста-соли заключается в замедлении образования вуали при длительном хранении и при проявлении эмульсии и в некотором снижении ее светочувствительности. Известно, что возникновение фотографической вуали, по крайней мере отчасти, связано с поверхностным восстановлением некоторых кристаллов галоидного серебра, происходящим во время второго созревания эмульсии или во время проявления. Восстановителями в первом случае являются некоторые вещества, присутствующие в желатине, а во втором — проявляющие вещества. Поэтому были поставлены опыты, имевшие целью установить, какое влияние оказывает обработка золь и осадков AgBr растворами ста-соли на скорость восстановления их раствором проявителя.

Отрицательный золь AgBr приготавливался приливанием 500 мл 0,001 М раствора AgNO₃ к 600 мл 0,001 М раствора KBr при комнатной температуре. 50 мл такого золь смешивались с 50 мл раствора ста-соли различной концентрации. Через сутки описанными выше методами потенциметрического титрования определялись в этих смесях концентрации ионов ста-соли и брома. Результаты опытов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Исходная концентрация ста-соли, М/л	Концентрация ста-соли после взаимодействия с золей AgBr, М/л	Концентрация ионов [Br ⁻] в золе до взаимодействия с раствором ста-соли, г-ион/л	Концентрация ионов [Br ⁻] в золе после взаимодействия с раствором ста-соли, г-ион/л
$8,45 \cdot 10^{-3}$	$8,45 \cdot 10^{-3}$	—	—
$4,35 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$
$2,35 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	—	—

Таким образом, отрицательно заряженный золь AgBr при концентрации ионов брома в растворе, отвечающей $pBr = 3,71$, не взаимодействует со ста-солью. Для того чтобы такое взаимодействие происходило, необходима концентрация ионов стабилизатора, в 4,2 раза превышающая концентрацию ионов брома

$$\left(\frac{L_{AgSt}}{L_{AgBr}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-12}}{4,0 \cdot 10^{-13}} = 4,2 \right),$$

т. е. была больше, чем $8 \cdot 10^{-4}$ М. Хотя в наших опытах это условие выполняется, но, по-видимому, скорость реакции так мала, что изменение концентраций ионов, происшедшее за сутки, не могло быть обнаружено нашими аналитическими методами.

Положительный золь AgBr приготавливался сливанием 600 мл 0,001 М раствора AgNO₃ и 500 мл 0,001 М раствора KBr при комнатной температуре. Концентрация ионов серебра в золе была равна $9,4 \cdot 10^{-6}$ М. Опыты взаимодействия с растворами ста-соли, выполненные так же, как предшествующие, дали результаты, приведенные в табл. 11.

Таблица 11

Исходная концентрация ста-соли, М/л	Концентрация ста-соли после взаимодействия с золей, М/л	Изменение концентрации ста-соли, М/л
0,0327	0,0295	0,0032
0,0164	0,0152	0,0012
0,0082	0,0076	0,0006

Уменьшение концентрации ста-соли связано с образованием ее серебряной соли, выпадавшей из раствора в виде студнеобразного белого осадка. Золь AgBr при прибавлении к нему раствора ста-соли становился более устойчивым и менял знак заряда, что легко обнаруживалось при помощи электрофореза.

К отрицательным и положительным зольям AgBr, смешанным с растворами ста-соли разной концентрации, прибавлялся проявитель Чибисова (ГОСТ 2817—50) и по секундомеру определялось время, протекшее от момента смешения с проявителем до появления заметного на глаз потемнения золя. Результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

Концентрация ста-соли, М/л	Раствор ста-соли, мл	Золь AgBr, мл	Проявитель, мл	Время почернения положительного золя, сек.	Время почернения отрицательного золя, сек.
0,0	0	15	0,5	4	13,5
$4,0 \cdot 10^{-6}$	5	15	0,5	3	13,0
$2,0 \cdot 10^{-5}$	5	15	0,5	2,5	13,6
$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	15	0,5	3	22,0
$5,1 \cdot 10^{-4}$	5	15	0,5	9	47,0
$2,05 \cdot 10^{-3}$	5	15	0,5	29	79,0
$8,20 \cdot 10^{-3}$	5	15	0,5	35	89,0
$3,27 \cdot 10^{-2}$	5	15	0,5	43	88,0
$6,54 \cdot 10^{-2}$	5	15	0,5	53	84,0

Из таблицы видно, что при концентрации ста-соли в растворе, равной $5,1 \cdot 10^{-4}$ М, наблюдается резкое замедление восстановления AgBr проявителем как при исходном положительном, так и отрицательном зарядах золя. Это указывает на то, что на поверхности частиц AgBr слой серебряной соли стабилизатора образуется в обоих случаях и притом как раз при концентрации ста-соли в растворе, приблизительно отвечающей ожидаемой из закона действия масс.

Аналогичные опыты были произведены с осадками AgBr, приготовленными указанным выше способом и подвергавшимися действию растворов ста-соли различной концентрации. Небольшие количества такого осадка взбалтывались с 15 мл воды и к взвеси добавлялось 0,5 мл проявителя. В табл. 13 приведены результаты этих опытов.

Таблица 13

Концентрация ста-соли, М/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-1}$	$3,27 \cdot 10^{-1}$	$6,54 \cdot 10^{-1}$
Время почернения, сек.	60	72	82	101	178	225	226	224

Из таблицы ясно видно, что восстановление осадка AgBr резко замедляется, когда он подвергается обработке раствором ста-соли с концентрацией около $5 \cdot 10^{-4}$ М. При меньших концентрациях возрастание концентрации ста-соли вызывает лишь некоторое замедление восстановления AgBr. При концентрациях ста-соли, больших чем $2,05 \cdot 10^{-3}$ М, дальнейшего замедления восстановления почти не происходит. Любопытно отметить, что эти более концентрированные растворы заметно повышают устойчивость суспензии AgBr.

В табл. 14 приведены результаты аналогичных опытов, но с осадками, подвергавшимися после обработки растворами ста-соли промыванию водой. Из приведенных в табл. 14 данных видно, что промывание осадка не сказывается на скорости его восстановления и что эта скорость заметно изменяется при концентрации ста-соли в растворе, близкой к $5 \cdot 10^{-4}$ М.

Таблица 14

Концентрация ста-соли, М/л	Время почернения непромытого осадка в отдельных опытах, сек.	Среднее значение, сек.	Время почернения промытого осадка в отдельных опытах, сек.	Среднее значение, сек.
$1630 \cdot 10^{-3}$	28; 24; 24; 24;	25	24; 24; 25;	24
$407 \cdot 10^{-3}$	28; 25; 24; 27;	26	25; 26; 24; 22;	24
$303 \cdot 10^{-3}$	25; 24; 26; 23; 25; 24;	24	22; 23; 26; 22; 21; 20;	23
$102 \cdot 10^{-3}$	24; 25; 22; 25; 22; 22; 22;	23	21; 20; 23; 25; 20; 21; 21;	22
$51 \cdot 10^{-3}$	14; 12; 11; 11; 12;	12	12; 10; 11; 11; 10;	11
$26 \cdot 10^{-3}$	10; 9; 9; 10; 7; 8;	9	8; 9; 8; 7; 6;	8
$13 \cdot 10^{-3}$	6; 5; 7; 7; 7;	6	7; 6; 6; 5; 8; 6;	6
$6,5 \cdot 10^{-3}$	7; 7; 8; 7; 7; 8; 8; 8; 9;	7	6; 7; 8; 6; 9; 8; 7; 8; 7; 9;	8
$3,2 \cdot 10^{-3}$	5; 7; 8; 7; 7; 6; 7; 7; 6; 5;	7	8; 7; 7; 8; 7; 6; 7; 6; 8; 6; 7;	7
$1,6 \cdot 10^{-3}$	7; 7; 6; 7; 7; 9;	7	8; 7; 7; 6; 7; 7;	7
$0,8 \cdot 10^{-3}$	5; 7; 5; 7;	6	7; 9; 7;	8
0,0	5; 5; 5;	5		

Возникает предположение, что этот скачок восстанавливаемости осадка AgBr может быть обусловлен полным покрытием его поверхности серебряной солью стабилизатора.

Чтобы произвести хотя бы приблизительный расчет степени заполнения поверхности кристаллов AgBr ионами ста-соли, нужно знать размер поверхности осадка AgBr. Чтобы определить эту величину, мы прибегли к микрофотографическому методу определения дисперсности эмульсионных кристаллов, широко применяемому для исследования фотографических эмульсий [6]. С этой целью тщательно промытый осадок AgBr, полученный по описанному выше способу, перемешивался в течение 1 час. с 30 мл 2%-ного раствора аммиака. Обработанный аммиаком осадок вновь 2—3 раза промывался водой и смешивался с 1%-ным раствором желатин. 2 мл полученной суспензии поливали на пластинку 9×12 см. Размеры зерен измерялись масштабной линейкой с миллиметровыми делениями, на отпечатках микрофотографий, сделанных с $5000 \times$ увеличением. В табл. 15 представлены результаты этих измерений и их обработ-

Таблица 15

№ класса	$x_{\text{ср}}, \mu$	y_i	$dy = \frac{y_i}{y}$	$\frac{dy}{dx} = \frac{y_i}{y \Delta x}$	$x dy$
1	0,1	—	—	—	—
2	0,3	9	0,0225	0,1125	—
3	0,5	139	0,3475	1,7375	0,00675
4	0,7	181	0,4525	2,2625	0,17375
5	0,9	65	0,1625	0,8125	0,31675
6	1,1	6	0,0150	0,0750	0,14625
7	1,3	—	—	—	0,01650

ки: y — число измеренных кристаллов; $\Delta x = y0,2 \mu$ — цена миллиметрового деления шкалы при $5000 \times$ увеличении; y_i — число измеренных зерен каждого класса; $\bar{x} = \frac{\sum x dy}{\sum dy}$ — средний линейный размер кристалла.

Из приведенных в таблице данных следует, что $\sum y_i = y = 400$; $\sum dy = 1,0000$; $\sum x dy = 0,6600$, откуда

$$\bar{x} = \frac{0,6600}{1} = 0,66 \mu.$$

Принимая, для упрощения, что кристаллы AgBr имеют форму шара, получаем, что средний объем кристалла $v = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$. При удельном весе бромистого серебра, равном 6,47, объем всего осадка AgBr $V = \frac{1,4}{6,47} = 0,216 \text{ см}^3$. Отсюда число кристалликов $N = \frac{v}{v'} = \frac{0,216}{1,5 \cdot 10^{-13}} = 1,44 \cdot 10^{12}$.

Поверхность одного кристаллика $s' = 136,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$ и полная поверхность осадка $S = s'N = 1,96 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cong 2 \cdot 10^4 \text{ см}^2$.

Если принять, что одна молекула ста-соли занимает поверхность, равную 25 \AA^2 [7], то число молекул, покрывающих 1 см^2 поверхности AgBr, при сплошной мономолекулярной адсорбции будет равно $4 \cdot 10^{14}$, а для всей поверхности осадка это число равно $4 \cdot 10^{14} \times 2 \cdot 10^4 = 8 \cdot 10^{18}$, или $\frac{8 \cdot 10^{18}}{6,21 \cdot 10^{23}}$, что составляет $1,28 \cdot 10^{-5}$ г-моля ста-соли. Из данных табл. 9 следует, что при концентрациях ста-соли в исходном растворе порядка $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ на осадке AgBr адсорбируется приблизительно такое количество ста-соли. Резкое изменение скорости восстановления AgBr происходило в наших опытах при обработке осадка AgBr $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ растворами ста-соли, т. е. как раз такими, которые, согласно табл. 9, образуют на поверхности бромистого серебра приблизительно мономолекулярный слой. Если принять во внимание приближенный характер приведенных опытных и расчетных данных, то полученное совпадение их можно считать удовлетворительным.

ВЫВОДЫ

1. 5-Метил-7-окси-1, 3, 4-триазинолидин (ста-соль) в водном растворе является слабой кислотой с константой диссоциации $K_{25^\circ} = 6,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{35^\circ} = 8,1 \cdot 10^{-7}$; $K_{45^\circ} = 9,7 \cdot 10^{-7}$.

2. Ста-соль реагирует с ионами серебра, образуя студенистый трудно-растворимый осадок ее серебряной соли, переходящий при стоянии в кристаллическую форму. Произведение растворимости этой серебряной соли равно $L_{20^\circ} = 1,7 \cdot 10^{-12}$; $L_{33^\circ} = 6,2 \cdot 10^{-12}$; $L_{45^\circ} = 1,17 \cdot 10^{-11}$.

Количественное определение ста-соли может осуществляться методом потенциометрического титрования AgNO_3 с серебряным электродом в нейтральной или слабощелочной среде.

3. При действии растворов ста-соли на кристаллические осадки AgBr происходит обменная реакция, приводящая к вытеснению ионов Br^- в раствор и образованию серебряного соединения ста-соли $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OAg}$ как на поверхности AgBr, так и выпадающего из раствора в виде новой фазы. Кроме того, осадки AgBr и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OAg}$ адсорбируют на своей поверхности ста-соль.

4. Осадки AgBr, подвергавшиеся обработке растворами ста-соли с концентрацией больше $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, восстанавливаются проявителем медленнее, чем бромистое серебро, совсем не обрабатывавшееся растворами ста-соли или обрабатывавшееся растворами меньшей концентрации.

Показано, что это изменение скорости восстановления происходит тогда, когда поверхность бромистого серебра оказывается покрытой приблизительно мономолекулярным слоем ста-соли.

5. Высказано предположение, что стабилизирующее действие ста-соли на фотографические эмульсии связано с замедлением восстановления эмульсионных кристаллов AgBr (как в процессе второго созревания и хранения эмульсии, так и в процессе ее проявления), вызываемого образованием на их поверхности серебряного соединения и адсорбционного слоя ста-соли.

ЛИТЕРАТУРА

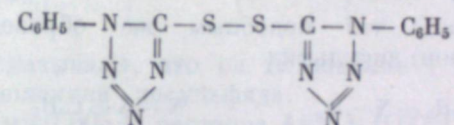
1. E. J. Bigg. ZS. f. wiss. Phot., 1952, 47, 2.
2. C. Bülow. Ber., 1909, 42, 4642.
3. А. И. Бродский. Физическая химия, т. 2. М.—Л., Госхимиздат, 1948, стр. 612.
4. С. Глестон. Введение в электрохимию. М., ИЛ, 1951, стр. 747.
5. Справочник химика, т. 3. Госхимиздат, 1952, стр. 515.
6. С. В. Чердынец. Труды Гос. Оптического института, 1933, 9, вып. 88, 1.
7. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей. М.—Л., Гостехиздат, 1947, стр. 72.

В. А. ПАВЛОВА, Г. П. ФАЕРМАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИ-(ФЕНИЛТЕТРАЗОЛ)ДИСУЛЬФИДА И ФЕНИЛМЕРКАПТОТЕТРАЗОЛА С ИОНАМИ СЕРЕБРА

1. ДИ-(ФЕНИЛТЕТРАЗОЛ)ДИСУЛЬФИД

Среди большого числа веществ, предложенных в качестве эмульсионных стабилизаторов, заметное место принадлежит производным тетразола, в частности его меркаптопроизводным. Одним из таких соединений, антиуалирующее действие которого может считаться достаточно хорошо установленным, является ди-(фенилтетразол)дисульфид



Это вещество представляет собою белый мелкокристаллический порошок с темп. пл. 141°, очень трудно растворимый в воде при комнатной температуре, трудно растворимый в 94%-ном спирте (около 0,005 М/л) и хорошо растворимый в ацетоне и в водных растворах щелочей.

Трудно представить себе механизм стабилизирующего действия ди(фенилтетразол)дисульфида (будем в дальнейшем называть его «дисульфидом»), не предположив, что он так или иначе взаимодействует с ионами серебра или бромистым серебром.

Действительно, при сливании растворов дисульфида и AgNO₃ мгновенно выпадает белый студенистый осадок образующегося серебряного соединения. Скорость образования осадка и некоторые другие свойства его указывают на то, что это соединение скорее всего является продуктом реакции замещения ионом серебра одного из водородов в молекуле дисульфида.

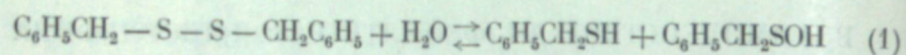
Однако формула строения дисульфида не дает указаний относительно того, в каком месте молекулы дисульфида могло бы происходить подобное замещение.

В 1895 г. Фрейнд и Гемпель [1] обнаружили, что при нагревании дисульфида с растворами аммиака, соды или едких щелочей он превращается в фенилмеркаптотетразол, который выделяется при подкислении раствора.

При смешивании теплого спиртового раствора дисульфида с аммиачным раствором серебра наблюдалось образование белого осадка. Авторы доказали, что этот осадок представляет собою меркаптид серебра C₆H₅N₄CSAg.

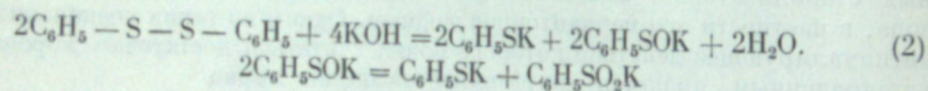
Таким образом, возникает основание для предположения, что образованию серебряного соединения предшествует реакция разрыва связи $R-S-S-R$ в молекуле дисульфида и что образующийся осадок представляет собою серебряную соль фенолмеркаптотетразола.

Действительно, Фромм [2] показал, что в водных растворах щелочей дисульфиды могут гидролизаться по связи $-S-S-$. Особенно легко эта реакция протекает у соединений, содержащих по соседству с дисульфидной группой двойные связи в открытой цепи. Гидролиз таких соединений часто происходит даже в водных растворах в отсутствие щелочи и всегда сопровождается выделением серы. Если по соседству с дисульфидной группой двойные связи отсутствуют, то продуктами гидролиза являются меркаптан и сульфеновая кислота:

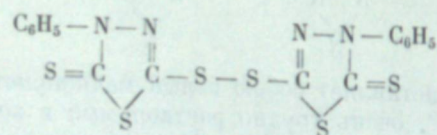


Сульфеновая кислота — неустойчивое соединение, легко превращающееся в меркаптан с выделением кислорода, который может окислять меркаптан в бензойную и тиобензойную кислоты.

Если по соседству с дисульфидной группой имеются двойные связи, входящие в состав устойчивого кольца, то, как показали Шиллер и Отто [3], такие соединения гидролизуются также без выделения серы. Например:



Фромм [4] показал, что подобным же образом гидролизует ди-(фенилдитиодиазолон) дисульфид



В продуктах гидролиза было установлено наличие меркаптана, но сульфеновая кислота не была выделена. Ди-(фенилдитиодиазолон) дисульфид близок по строению к интересующему нас ди-(фенилтетразол)дисульфиду, что дает нам основание предполагать, что последний может гидролизаться подобным же образом.

Мы поставили себе целью выяснить, как именно происходит взаимодействие ионов серебра с дисульфидом и какое соединение при этом образуется.

Вследствие ничтожной растворимости ди-(фенилтетразол) дисульфида в воде мы пользовались в наших опытах растворами его в ацетоне, в этиловом спирте (95,5 вес. %) и в смеси равных объемов ацетона и этилового спирта.

Препарат дисульфида очищался перекристаллизацией из горячего спирта. Получался мелкокристаллический белый осадок, который отфильтровывался и сушился на воздухе при $+45^\circ$. Чтобы установить, в каких соотношениях реагируют ионы Ag^+ с дисульфидом, мы предприняли опыты потенциметрического титрования растворов $AgNO_3$ растворами дисульфида. За ходом титрования следили по изменению потенциала серебряного электрода, погруженного в титруемый раствор. Измерения потенциала производились при $+18^\circ$ по отношению к насыщенному каломелевому электроду с точностью до 1 мв. Электрод представлял собою

серебряную проволочку, укрепленную в стеклянной трубке при помощи плицеина.

Перед каждым опытом электрод очищался наждачной бумагой, обрабатывался азотной кислотой (1 : 1) и тщательно промывался дистиллированной водой.

Чтобы убедиться в правильности показаний нашего электрода, мы предприняли опыты потенциметрического титрования водных и водно-спиртовых (2 : 1) растворов $AgNO_3$ растворами KBr . Полученные значения потенциалов в эквивалентной точке и вычисленные из них значения произведения растворимости $AgBr$ ($L_{AgBr(18^\circ)} = 4 \cdot 10^{-13}$) точно совпали с табличными данными. Отсюда мы сделали заключение, что присутствие спирта и ацетона в растворах не отражается на правильности показаний серебряного электрода.

Титрованию подвергались 50 мл 0,005 М раствора $AgNO_3$ 0,05 М раствором дисульфида в ацетоне. В точке эквивалентности раствор содержал 91 % воды и 9 % ацетона.

Результаты титрования представлены в табл. 1 величинами отношений молярных количеств $AgNO_3$ и дисульфида, пошедшего на титрование.

Таблица 1

№ опыта	1	2	3	4	Среднее значение
$\frac{AgNO_3}{\text{Дисульфид}}$	0,98	0,99	0,97	0,99	$0,98 \pm 0,01$

Эти данные показывают, что на титрование 1 г-экв. ионов серебра расходуется 1 г-молекула дисульфида.

Титрование 10 мл 0,005 М раствора $AgNO_3$ 0,0031 М спиртовым раствором дисульфида дало величины отношений количеств $AgNO_3$ и дисульфида в точке эквивалентности, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	1	2	3	Среднее значение
$\frac{AgNO_3}{\text{Дисульфид}}$	1,23	1,25	1,19	$1,22 \pm 0,03$

Титруемый раствор в точке эквивалентности содержал 67 % воды.

Эти опыты были повторены титрованием 10 мл 0,002 молярного водного раствора $AgNO_3$ 0,002 молярным спиртовым раствором дисульфида (табл. 3). Раствор в момент достижения точки эквивалентности содержал 8 % воды.

Таблица 3

№ опыта	1	2	3	Среднее значение
$\frac{AgNO_3}{\text{Дисульфид}}$	1,26	1,21	1,21	1,22

Результаты этих опытов хорошо совпали с предшествующими (табл. 2). Тогда опыт был несколько видоизменен. Титрованию подвергались 10 мл 0,0047 М спиртового раствора дисульфида 0,05 М водным раствором AgNO_3 . Результаты титрования приведены в табл. 4.

Таблица 4

№ опыта	1	2	Среднее значение
AgNO_3	1,23	1,17	1,20
Дисульфид	*		

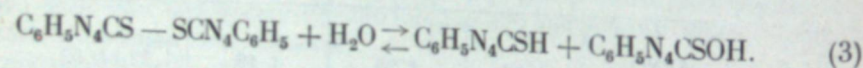
Титруемый раствор при достижении эквивалентной точки содержал 11% воды.

Таким образом, опыты прямого и обратного титрования азотнокислого серебра спиртовыми растворами дисульфида, независимо от содержания воды в титрационной смеси, привели нас к несколько странному результату, а именно, что одна молекула дисульфида связывает 1,2 экв. ионов серебра.

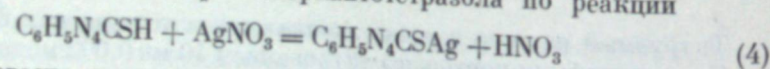
Измерения pH в процессе титрования раствора AgNO_3 ацетоновым раствором дисульфида, производившиеся при помощи стеклянного электрода, показали, что в процессе титрования происходит постепенное подкисление раствора. Это подкисление прекращается по достижении точки эквивалентности.

pH раствора в эквивалентной точке имеет почти такое же значение, каково было бы pH раствора, если бы к нему добавить азотной кислоты в количестве, эквивалентном количеству содержащегося в растворе AgNO_3 . Этот опыт указывает на то, что ион серебра, реагируя с дисульфидом, замещает в нем ион водорода.

Рассмотрение структурной формулы молекулы дисульфида показывает, что нельзя ожидать какой бы то ни было ее кислотной диссоциации. Остается предположить, что в водной среде может происходить гидролиз дисульфида, сопровождающийся разрывом связи между атомами серы и образованием фенилмеркаптотетразола и фенилтетразолсульфеновой кислоты по реакции



Если даже степень этого гидролиза мала, то образование трудно растворимой серебряной соли фенилмеркаптотетразола по реакции



смещает равновесие реакции в сторону усиления гидролиза и доводит ее до конца. Предположение о гидролизе дисульфида хорошо объясняет подкисление раствора дисульфида при титровании его азотнокислым серебром, так как способность водорода в меркаптогруппе замещаться серебром общеизвестна.

Наши опыты титрования дисульфида азотнокислым серебром показали, что 1 экв. дисульфида реагирует с 1,0 или 1,2 экв. AgNO_3 . Если бы серебро присоединялось к молекуле дисульфида, то количества эквивалентов Ag и S в осадке должны были бы относиться как 1 : 2. Если же происходит гидролиз дисульфида по связи S — S, то отношение эквивалентных количеств Ag и S в осадке должно быть равно 1 : 1.

Исходя из этих соображений, мы определяли соотношение между количеством Ag и S в осадке, образовавшемся после сливания растворов дисульфида и AgNO_3 .

Для определения серы мы пользовались несколько видоизмененным методом Кариуса. Окисление вещества азотной кислотой мы производили в открытой колбе, а чтобы предотвратить улетучивание образующейся серной кислоты мы переводили ее в сульфат калия. Для этого навеска анализируемого вещества смачивалась 5 мл 1 М раствора KCl, а затем окислялась азотной кислотой при нагревании. После отфильтровывания образовавшегося хлористого серебра и органических продуктов окисления избыток азотной кислоты удалялся выпариванием с соляной кислотой. Затем раствор, содержащий сернокислый и хлористый калий, разбавлялся водой и нагревался до кипения. Для осаждения серной кислоты к нему прибавляли по каплям 25 мл 5%-ного раствора BaCl_2 и оставляли раствор с осадком BaSO_4 на 2 час. на паровой бане. Затем осадок отфильтровывался, промывался и взвешивался.

Для определения серебра вещество окислялось концентрированной азотной кислотой при нагревании. Избыток кислоты затем удалялся выпариванием. Полученное азотнокислое серебро растворялось в дистиллированной воде, раствор отфильтровывался от органических продуктов окисления и доводился в мерной колбочке до 100 мл. Из этого раствора отбирались пробы по 25 мл и титровались с серебряным электродом 0,005 М раствором NaCl.

Для проверки этого метода анализа мы параллельно с осадком, образовавшимся при реакции AgNO_3 с дисульфидом, анализировали фенилтетразолмеркаптит серебра [5].

Усредненные результаты двух параллельных анализов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Анализируемое вещество	Экспериментально найденное содержание, %		Теоретически ожидаемое содержание, %	
	S	Ag	S	Ag
Фенилтетразолмеркаптит серебра	10,3	35,4	11,2	38,0
Предположительный продукт взаимодействия одной молекулы ди-(фенилтетразол) дисульфида с $\text{AgNO}_3(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_8\text{S}_2\text{Ag})$	10,0	36	18,3	27,5

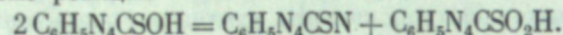
Из данных табл. 5 видно, что в продукте взаимодействия AgNO_3 с дисульфидом на один атом серебра приходится один атом серы. Это значит, что при реакции AgNO_3 с дисульфидом происходит расщепление молекулы последнего по связи S — S.

Приведенные выше литературные данные дают основание предполагать, что и в нашем случае имеет место гидролиз дисульфида с образованием фенилмеркаптотетразола и фенилмеркаптотетразолсульфеновой кислоты по реакции (3).

Сопоставление анализов этих двух осадков (см. табл. 5) указывает на одинаковые отношения содержания в них серебра и серы. Отсюда, повидимому, можно заключить, что осадок, выпадающий при взаимодействии

дисульфида с AgNO_3 , представляет не что иное, как фенилтетразолмеркапид серебра.

Из опытов титрования AgNO_3 ацетоновым раствором дисульфида как будто бы следует, что сульфеновая кислота не взаимодействует с ионами серебра, поскольку на титрование одного моля AgNO_3 расходуется один моль дисульфида. Однако как при прямом, так и при обратном титровании AgNO_3 спиртовым раствором дисульфида один моль дисульфида связывает 1,2 моля AgNO_3 . Возможно, что это происходит в результате частичного распада сульфеновой кислоты в водно-спиртовом растворе, например, по схеме реакции



Гидролиз дисульфида по связи S — S подтверждается также результатами наших опытов титрования водными растворами AgNO_3 растворов дисульфида в ацетоне и спирто-ацетоновой смеси (1 : 1).

Было произведено титрование 8 мл 0,02 М раствора дисульфида в ацетоне 0,01 М раствором AgNO_3 . Оказалось, что в эквивалентной точке найденное из трех опытов отношение $\frac{\text{AgNO}_3}{\text{дисульфид}} = 0,60$, т. е. дисульфид титруется не полностью и, следовательно, не полностью гидролизуется, хотя в растворе в конце титрования присутствовало 55% воды.

Титрование 10 мл спирто-ацетонового (1 : 1) 0,025 М раствора дисульфида 0,005 М раствором AgNO_3 при 20° дало аналогичные результаты (табл. 6).

Таблица 6

№ опыта	1	2	3	Среднее значение
$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{Дисульфид}}$	0,51	0,52	0,52	0,52

В конце титрования раствор содержал 72% воды.

В то же время опыты титрования 0,005 М раствором 40,65 мл $6,1 \cdot 10^{-4}$ М спирто-ацетоно-водного раствора дисульфида, полученного раствором 0,65 мл того же, что и в предшествующих опытах ацетоно-спиртового раствора, в 40 мл воды при +50°, дали результаты, приведенные в табл. 7.

Таблица 7

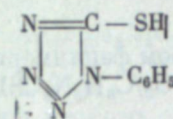
№ опыта	1	2	3	Среднее значение
$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{Дисульфид}}$	1,00	1,00	1,00	1,00

Растворы содержали 99% воды.

Таким образом, в этих условиях гидролиз дисульфида доходил до конца. Следует отметить, что потенциал при этих опытах устанавливался очень быстро, и весь процесс титрования поэтому продолжался несколько минут, в то время как при титровании ацетоновых растворов дисульфида водными растворами AgNO_3 потенциал вблизи точки эквивалентности устанавливается очень медленно (около 30 мин.). Из этих опытов, между прочим, создается впечатление, что наличие в растворе заметных количеств ацетона в какой-то мере препятствует гидролизу дисульфида.

2. ФЕНИЛМЕРКАПТОТЕТРАЗОЛ

За последние годы в патентной литературе было предложено много синтетических органических веществ, введение которых в фотографические эмульсии стабилизирует их свойства в процессе длительного хранения. В то же время имеется очень немного работ, посвященных детальному изучению химических и физико-химических свойств этих веществ, а также выяснению механизма их фотографического действия. К таким веществам принадлежит 1-фенил-5-меркаптотетразол



Мелкие бесцветные кристаллы этого вещества (мол. вес = 178; темп. пл. = 137—138°) очень хорошо растворяются в ацетоне и в кипящем этиловом спирте и довольно хорошо в кипящей воде. При комнатной температуре растворимость в воде равна приблизительно $2,5 \cdot 10^{-3}$ М/л. В водных растворах, вследствие протолитической диссоциации меркаптогруппы, фенилмеркаптотетразол является довольно сильной кислотой. Он хорошо титруется едкой щелочью как в присутствии метилового красного, так и потенциметрически со стеклянным электродом (рис. 1). Вычисленная из кривой титрования константа диссоциации фенилмеркаптотетразола равна при комнатной температуре $K = 4,7 \cdot 10^{-4}$.

Для более точного определения константы диссоциации фенилмеркаптотетразола при температуре 25° был применен метод, основанный на измерениях электропроводности. С этой целью строился график зависимости эквивалентной электропроводности фенилтетразолмеркапида калия от корня квадратного из концентрации его в растворе, и путем экстраполяции находилась электропроводность его при бесконечном разведении. Она оказалась равной $\lambda_{0\text{Kst}} = 106,6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Таким образом, подвижность аниона фенилмеркаптотетразола $U_{\text{St}} = \lambda_{0\text{Kst}} - U_{\text{K}^+} = 106,6 - 73,5 = 33,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Отсюда — эквивалентная электропроводность фенилмеркаптотетразола при бесконечном разведении $\lambda_{0\text{Hst}} = U_{\text{H}^+} + U_{\text{St}} = 349,8 + 33,1 = 381,9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Результаты определения константы диссоциации фенилмеркаптотетразола при 25° представлены в табл. 1.

Взаимодействие фенилмеркаптотетразола с ионами серебра исследовалось потенциметрическим титрованием с серебряным электродом водного раствора азотнокислого серебра водным, спиртовым и ацетоновым растворами фенилмеркаптотетразола. При титровании 0,0098 М

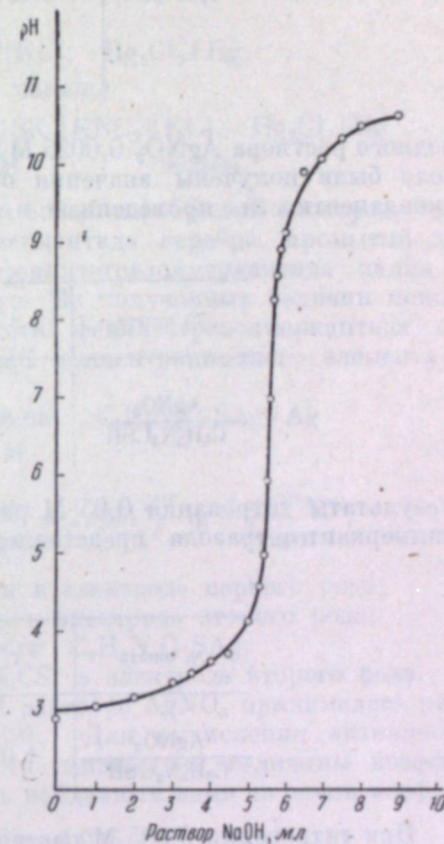


Рис. 1.

Таблица 1

С, М/л	α	К
$1,37 \cdot 10^{-3}$	0,54	$5,0 \cdot 10^{-4}$
$4,83 \cdot 10^{-4}$	0,60	$4,2 \cdot 10^{-4}$
$4,18 \cdot 10^{-4}$	0,63	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Среднее $4,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$		

водного раствора AgNO_3 0,0025 М водным раствором фенилмеркаптотетразола были получены значения отношения $\text{AgNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{CSH}$ в точке эквивалентности, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	1	2	3
$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{CSH}}$	0,98	0,98	0,98

Результаты титрования 0,05 М раствора AgNO_3 0,0098 М раствором фенилмеркаптотетразола представлены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	1	2	3
$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{CSH}}$	1,02	1,00	1,00

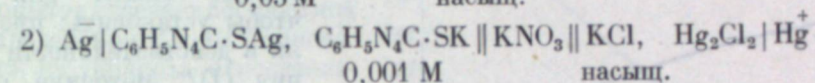
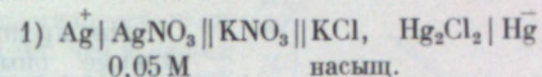
При титровании 0,005 М раствора AgNO_3 0,046 М ацетоновым раствором фенилмеркаптотетразола отношение количеств реагирующих веществ в точке эквивалентности имело следующие значения (табл. 4).

Таблица 4

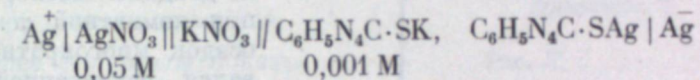
№ опыта	1	2	3
$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{CSH}}$	1,02	1,02	1,02

Таким образом, при взаимодействии фенилмеркаптотетразола с AgNO_3 образуется строго эквивалентное количество фенилтетразолмеркаптида серебра как в водной среде, так и в водно-спиртовой и водно-ацетоновой. На рис. 2 представлена типичная для этих опытов кривая потенциометрического титрования 0,0098 М раствора AgNO_3 0,0025 М раствором фенилмеркаптотетразола.

Если произвести потенциометрическое титрование смеси фенилмеркаптотетразола с бромистым калием, то, даже в случае близких концентраций титруемых веществ, получается кривая с одним скачком потенциала, т. е. оба вещества титруются одновременно. Это указывает на небольшую разницу в произведениях растворимости бромистого серебра и фенилтетразолмеркаптида серебра. Произведение растворимости фенилтетразолмеркаптида серебра мы определяли путем измерения электродвижущих сил двух гальванических элементов:



Электрод второго рода представлял собою серебряный электрод, погруженный в осадок фенилтетразолмеркаптида серебра, промытый дистиллированной водой и раствором фенилтетразолмеркаптида калия и залитый 0,001 М раствором последнего. Из полученных величин можно вычислить произведение растворимости фенилтетразолмеркаптида серебра, пользуясь уравнением для ЭДС концентрационного элемента



$$\varepsilon = E'_{\text{Ag}} - E''_{\text{Ag}} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a'_{\text{Ag}^+}}{a''_{\text{Ag}^+}} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a'_{\text{Ag}^+} \cdot a''_{\text{St}^-}}{L_{\text{AgSt}}}$$

где a'_{Ag^+} — активность ионов серебра в электроде первого рода;
 a''_{Ag^+} — активность ионов серебра в электроде второго рода;
 L_{AgSt} — произведение растворимости $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{C} \cdot \text{SAg}$;
 a''_{St^-} — активность анионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{CS}^-$ в электроде второго рода.

Активность ионов серебра в 0,05 М растворе AgNO_3 принималась равной средней активности $a'_{\text{Ag}^+} = 0,0397$. Для вычисления активности аниона фенилмеркаптотетразола вместо неизвестной величины коэффициента активности мы воспользовались найденным нами из опыта коэффициентом электропроводности $f_\lambda = \frac{\lambda_v}{\lambda_0} = 0,985$.

Этот метод определения произведения растворимости менее точен, чем метод измерения ЭДС элемента без диффузионного потенциала. Такой элемент в нашем случае не может быть приготовлен, и потому мы воспользовались описанным выше весьма распространенным методом определения произведения растворимости.

Полученные результаты представлены в табл. 5 и на рис. 3.

Таблица 5

Температура, °С	L_{AgSt}	pL_{AgSt}
15	$0,8 \cdot 10^{-14}$	14,13
25	$1,1 \cdot 10^{-14}$	13,96
35	$1,4 \cdot 10^{-14}$	13,85
45	$2,4 \cdot 10^{-14}$	13,62

Если сравнить произведения растворимости фенилтетразолмеркаптида серебра и бромистого серебра при 25° ($L_{AgBr} = 6,5 \cdot 10^{-13}$), то оказывается, что произведение растворимости последнего в 57 раз больше, чем первого. Следовательно, при взаимодействии фенилмеркаптотетразола с бромистым серебром должна происходить гетерогенная реакция по уравнению:

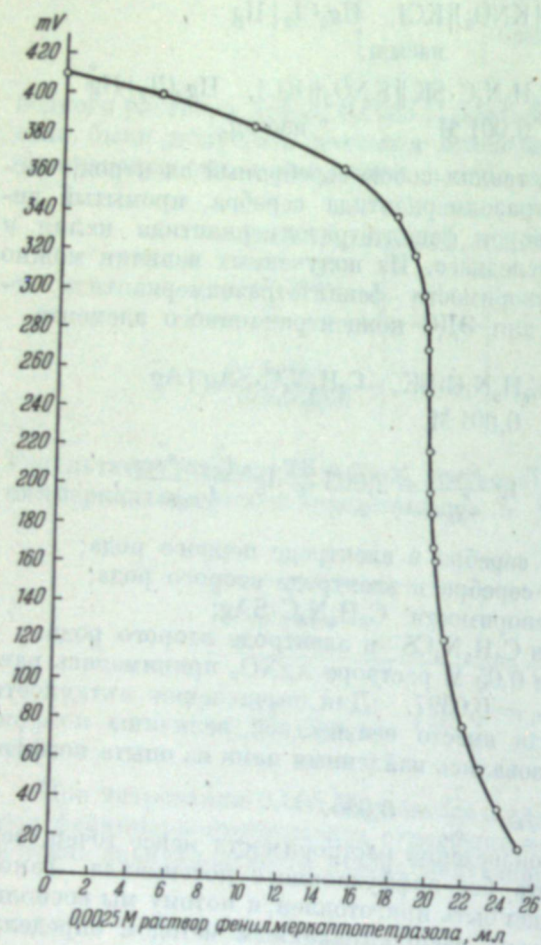
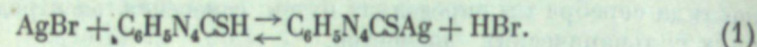


Рис. 2.

отдельная порция фильтрата подщелачивалась, к ней приливалась в избытке перекись водорода, окислявшая фенилмеркаптотетразол, после чего раствор подкислялся и титровался потенциометрически азотнокислым серебром.

Равновесная концентрация фенилмеркаптотетразола равна разности результатов первого и второго титрования. Зная эту концентрацию и константу диссоциации, можно было рассчитать концентрацию анионов фенилмеркаптотетразола в равновесном растворе.

После установления равновесия отношение активностей анионов брома и фенилмеркаптотетразола должно быть равно отношению произведений

Мы предприняли специальные опыты для того, чтобы установить: протекает ли в действительности реакция (1)? Методика опытов заключалась в следующем. Осадки бромистого серебра в количестве 0,0075 М (1,408 г) получались сливанием 25 мл 0,3 М раствора KBr с 25 мл 0,3 М раствора AgNO₃. После двадцатичасового стояния при комнатной температуре осадок многократно промылся декантацией дистиллированной водой. К полученным влажным осадкам мы прибавляли по 100 мл растворов фенилмеркаптотетразола различных концентраций и оставляли в термостате на 72 часа, в течение которых раствор с осадком систематически взбалтывался. После отфильтровывания осадка в фильтрате определялась суммарная концентрация бромистоводородной кислоты и фенилмеркаптотетразола путем потенциометрического титрования 20 мл фильтрата 0,005 М раствором AgNO₃ с серебряным электродом. Чтобы определить концентрацию только HBr,

растворимости бромистого серебра и фенилтетразолмеркаптида серебра

$$\frac{a_{Br^-}}{a_{C_6H_5N_4CS^-}} = \frac{L_{AgBr}}{L_{C_6H_5N_4CSAg}} = \text{const.}$$

В применявшихся нами разбавленных растворах активности ионов могут быть приблизительно приравнены их концентрациям.

Полученные результаты представлены в табл. 6.

Титрование осуществлялось нами с точностью в 0,05 мл, что в наших условиях опытов отвечает абсолютной ошибке определения $2,5 \cdot 10^{-7}$ -аниона. Как видно из таблицы, относительная точность определения концентрации ионов брома составляет 3%, в то время как точность определения концентрации анионов фенилмеркаптотетразола составляет в некоторых опытах 30%. Таким образом, точность определения величины отношения $\frac{[Br^-]}{[C_6H_5N_4CS^-]}$ очень невелика.

Тем не менее эти опыты показывают, что реакция (1) действительно наблюдается и что фенилмеркаптотетразол почти полностью вступает в реакцию обмена с бромистым серебром. При этом достигается,

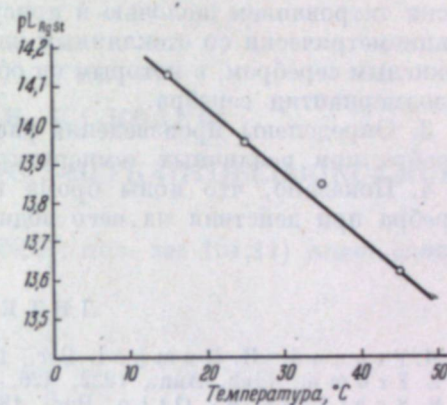


Рис. 3.

Таблица 6

Температура, °C	Исходная концентрация [C ₆ H ₅ N ₄ CSH], М/л	Равновесная концентрация			[C ₆ H ₅ N ₄ CSH] + [Br ⁻]	$\frac{[Br^-]}{[C_6H_5N_4CS^-]}$
		[C ₆ H ₅ N ₄ CSH], М/л	[C ₆ H ₅ N ₄ CS ⁻], г-ион/л	[Br ⁻], г-ион/л		
35	12,9·10 ⁻⁴	0,3·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	8,6·10 ⁻⁴	8,9·10 ⁻⁴	86
35	9,0·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	5,9·10 ⁻⁴	6,3·10 ⁻⁴	59
45	12,9·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁵	9,2·10 ⁻⁴	9,6·10 ⁻⁴	60
45	9,0·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	7,1·10 ⁻⁴	7,5·10 ⁻⁴	60
50	15,3·10 ⁻⁴	0,4·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁵	9,3·10 ⁻⁴	9,7·10 ⁻⁴	77
50	9,4·10 ⁻⁴	0,2·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵	6,3·10 ⁻⁴	6,5·10 ⁻⁴	63

по-видимому, соотношение концентраций, близкое к равновесному, на что указывает постоянство величины отношения $\frac{[Br^-]}{[C_6H_5N_4CS^-]}$ и близость численного значения его к величине отношения произведений растворимости соответствующих серебряных солей.

Сумма аналитически определенных концентраций ионов брома и фенилмеркаптотетразола в растворе, после взаимодействия его с осадком бромистого серебра, во всех случаях меньше, чем исходная концентрация фенилмеркаптотетразола. Это значит, что ионов фенилмеркаптотетразола поглощается больше, чем вытесняется ионов брома. Причина этого явления может состоять в том, что образовавшийся на поверхности AgBr фенилтетразолмеркапид серебра сам способен адсорбировать из раствора молекулы или ионы фенилмеркаптотетразола.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии ди-(фенилтетразол)дисульфида с азотнокислым серебром образуется трудно растворимый осадок фенилтетразолмеркаптида серебра. Образованию этого соединения предшествует гидролиз ди-(фенилтетразол)дисульфида по связи S — S.

2. Фенилмеркаптотетразол является довольно сильной кислотой с константой диссоциации $K = 4,6 \cdot 10^{-4}$. Он может определяться аналитически титрованием щелочью в присутствии метилового красного или потенциометрически со стеклянным электродом, а также титрованием азотнокислым серебром, с которым он образует трудно растворимый фенилтетразолмеркаптит серебра.

3. Определены произведения растворимости фенилтетразолмеркаптида серебра при различных температурах.

4. Показано, что ионы брома вытесняются из твердого бромистого серебра при действии на него водными растворами фенилмеркаптотетразола.

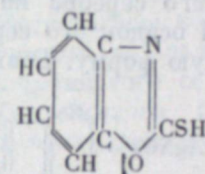
ЛИТЕРАТУРА

1. M. Freund, H. Hempel. Ber., 1895, 28, 74.
2. E. Fromm. Lieb. Ann., 1922, 426, 313.
3. R. Schiller, R. Otto. Ber., 1876, 9, 1637.
4. E. Fromm. Lieb. Ann., 1906, 348, 144.
5. В. А. Павлова и Г. П. Фаерман. Труды Ленинградского ин-та киноинженеров, 1955, вып. 3, стр. 175.

Г. П. ФАЕРМАН, В. С. КОЗЕЯ

ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОКСАЗОЛА

2-Меркаптобензоксазол (C_6H_4OCNSH ; мол. вес 151,11) имеет следующую структурную формулу:



Он представляет собою бесцветное мелкокристаллическое вещество, трудно растворимое в воде, этиловом спирте и этиловом эфире и хорошо растворимое в ацетоне. При 80° можно получить 0,01 М водный раствор меркаптобензоксазола, однако при охлаждении такого раствора из него кристаллизуется растворенное вещество. Из 0,002 М раствора, полученного при 60° , кристаллизации не происходит. При комнатной температуре может быть получен 0,001 М раствор меркаптобензоксазола в воде и 0,5 М — в ацетоне.

В водном растворе меркаптобензоксазол является слабой кислотой. 0,001 М водный раствор его имеет $pH = 4,9 \pm 0,02$. Он хорошо титруется потенциометрически со стеклянным электродом раствором КОН.

Константа диссоциации меркаптобензоксазола, вычисленная из величины pH по формуле

$$K = \frac{[H^+]^2}{[C_6H_4OCNSH] - [H^+]}$$

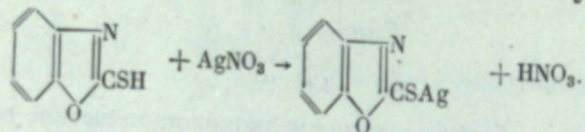
оказывается равной $1,37 \cdot 10^{-7}$. Та же величина, но определенная графически из кривой титрования, на основании формулы $pH = pK + \lg \frac{[C_6H_4OCNSK]}{[C_6H_4OCNSH]}$, оказалась равной $2,5 \cdot 10^{-7}$. Величины константы диссоциации были определены также методом измерения электропроводности. Определения производились при различных температурах. Необходимое для вычисления α и K значение λ_0 — эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении, находилось суммированием подвижностей U_{H^+} — иона водорода и $U_{C_6H_4OCNS^-}$ — аниона меркаптобензоксазола ($\lambda_0 = U_{H^+} + U_{C_6H_4OCNS^-}$). Значение $U_{C_6H_4OCNS^-}$ вычислялось вычитанием взятого из таблиц значения подвижности ионов калия — U_{K^+} из величины эквивалентной электропроводности бензоксазолмеркаптида калия при бесконечном разбавлении λ_{0,C_6H_4OCNSK} . Эта же последняя величина определялась графическим экстраполированием линейной зависимости λ_{v,C_6H_4OCNSK} от

$\sqrt{[C_6H_4OCNSK]}$, находившейся экспериментально. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация 2-меркаптобензо- ксазола, М/л	25°		35°		45°	
	α	K	α	K	α	K
$4,75 \cdot 10^{-4}$	0,0304	$4,5 \cdot 10^{-7}$	0,0358	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0,0420	$8,7 \cdot 10^{-7}$
$7,12 \cdot 10^{-4}$	0,0248	$4,5 \cdot 10^{-7}$	0,0308	$6,8 \cdot 10^{-7}$	0,0322	$7,8 \cdot 10^{-7}$
$9,50 \cdot 10^{-4}$	0,0229	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,0262	$6,7 \cdot 10^{-7}$	0,0290	$8,3 \cdot 10^{-7}$
Среднее	—	$4,7 \cdot 10^{-7}$	—	$6,6 \cdot 10^{-7}$	—	$8,3 \cdot 10^{-7}$

При действии азотнокислого серебра на меркаптобензоксазол образуется студнеобразный белый осадок его серебряной соли, переходящей со временем в кристаллическую форму. Реакция идет по уравнению

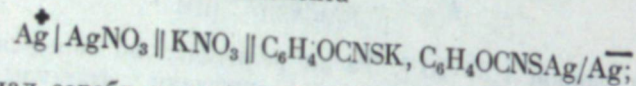


Опыты потенциометрического титрования с серебряным электродом показали, что как при прямом, так и при обратном титровании 10^{-3} М раствора 2-меркаптобензоксазола 10^{-2} М раствором AgNO_3 наблюдается отчетливо выраженный скачок потенциала и что такое титрование вполне пригодно в качестве аналитического метода определения этого соединения.

Произведение растворимости серебряной соли меркаптобензоксазола вычислялось по уравнению

$$\varepsilon = E' - E'' = 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a'_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}^+}} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a'_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNS}^-}}{L_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNSAg}}}$$

где ε — ЭДС гальванического элемента



E' — потенциал серебряного электрода в 0,05 М растворе AgNO_3 ;

E'' — потенциал электрода второго рода, состоящего из серебряного электрода, погруженного в кристаллический осадок $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNSAg}$, залитый 0,00095 М раствором $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNSK}$;

$a'_{\text{Ag}^+} = [\text{AgNO}_3]_f = 0,05 \cdot 0,79 [1] = 0,0395$ — активность ионов серебра в электроде первого рода;

$a_{\text{Ag}^+} = \frac{L_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNSAg}}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNS}^-}}$ — активность ионов серебра в электроде второго рода;

$a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNS}^-}$ — активность анионов меркаптобензоксазола в растворе бензоксазолмеркаптида калия в электроде второго рода.

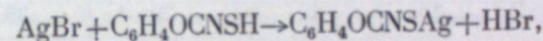
Для вычисления величин произведений растворимости $L_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNSAg}}$ использовались только постоянные значения E'' , устанавливавшиеся спустя 5—6 дней после приготовления электрода.

Полученные таким способом значения величин произведения растворимости бензоксазолмеркаптида серебра при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура, °C	$L_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNSAg}}$
25	$2,5 \cdot 10^{-16}$
35	$9,1 \cdot 10^{-16}$
45	$1,5 \cdot 10^{-15}$

Естественно предполагать, что 2-меркаптобензоксазол может оказывать влияние на свойства фотографической «эмульсии», взаимодействуя каким-то образом с образующим ее галоидным серебром. Различие произведений растворимости бромистого серебра ($L_{\text{AgBr}} = 6,3 \cdot 10^{-13}$) и серебряной соли 2-меркаптобензоксазола ($L_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCNSAg}} = 25 \cdot 10^{-16}$) заставляет предполагать, что такое взаимодействие может заключаться в обменной реакции



происходящей между кристаллами твердой фазы фотографической эмульсии и растворенным в ней меркаптобензоксазолом.

Чтобы установить наличие и природу такого взаимодействия были проведены специальные опыты. К 25 мл 0,3 М раствора КВг приливались при комнатной температуре 25 мл 0,3 М раствора AgNO_3 . Через сутки оставшийся в темноте осадок AgBr тщательно промывался декантацией дистиллированной водой, до полного исчезновения реакции с AgNO_3 и КJ. Влажный осадок AgBr заливался 100 мл раствора меркаптобензоксазола известной концентрации и оставлялся на 5 суток в термостате, подвергаясь каждый час интенсивному перемешиванию. После этого раствор отфильтровывался и анализировался. Предварительными опытами было установлено, что при потенциометрическом титровании азотнокислым серебром раствора, содержащего 0,0008 М меркаптобензоксазола и 0,0017 М КВг, наблюдаются два резкие отдельные скачка потенциала, отвечающие концам титрования ионов меркаптобензоксазола и брома. Этот метод был применен для анализа растворов меркаптобензоксазола после взаимодействия их с AgBr . Было поставлено несколько серий опытов с 0,002; 0,0015 и 0,001 М растворами меркаптобензоксазола при 35° и 0,002; 0,001; 0,00025 и 0,0000625 М растворами при 55°. Во всех случаях при титровании фильтрата наблюдался только один скачок потенциала при количестве AgNO_3 , в точности эквивалентном количеству меркаптобензоксазола в первоначальном растворе. При этом потенциал в эквивалентной точке был равен +225 мв, т. е. отвечал приблизительно значению эквивалентного потенциала, наблюдаемого при титровании в аналогичных условиях 0,001 М раствора КВг. При титровании же растворов, содержавших только меркаптобензоксазол, он был равен приблизительно +140 мв. Осадок, образующийся при титровании фильтрата, быстро темнел на свету, что не наблюдается при титровании меркапто-

бензоксазола. Эти факты указывают на то, что при взаимодействии растворов меркаптобензоксазола с осадками бромистого серебра происходит почти полное эквивалентное замещение ионами меркаптобензоксазола ионов брома в осадке, с вытеснением их в раствор.

Чтобы убедиться в том, действительно ли при этих опытах произошло замещение ионов брома на ионы меркаптобензоксазола на поверхности кристаллов бромистого серебра, было предпринято следующее. Осадок бромистого серебра, после взаимодействия его с раствором меркаптобензоксазола, отделялся от фильтрата и тщательно промывался декантацией водой. 0,2 г влажного осадка взбалтывались с 7,5 мл воды и к взвеси прибавлялся 1 мл проявителя № 1 [3]. Смесь непрерывно взбалтывалась и по секундомеру определялось время с момента приливания проявителя до момента обнаружения видимого почернения осадка. Для сравнения аналогичные опыты производились с осадками AgBr, необработанными растворами меркаптобензоксазола. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Концентрация 2-меркаптобензоксазола, М/л					
	0	$6,25 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Время до начала почернения, сек.	15; 12; 13; 13	15; 16; 14; 14	29; 27; 30; 30	36; 38; 32; 36	38; 39; 38; 40; 41; 36; 43; 45
Среднее время, сек.	13	15	29	36	40

В работе Г. П. Фаермана и А. Б. Симкиной [2] было показано, что поверхность применявшихся в наших опытах количеств осадка бромистого серебра, полученного описанным выше способом, равна приблизительно $2 \cdot 10^4$ см² и что при мономолекулярном заполнении осадок должен адсорбировать приблизительно 10^{14} — 10^{15} молекул.

Элементарный расчет показывает, что при концентрации меркаптобензоксазола в растворе, равной $6,25 \cdot 10^{-5}$ М, даже при условии полного замещения им ионов брома, количество его недостаточно, чтобы в условиях наших опытов образовать на поверхности кристаллов бромистого серебра мономолекулярный слой бензоксазолмеркаптида серебра. Этим, вероятно, объясняется то, что обработанный этим раствором осадок бромистого серебра восстанавливается проявителем почти так же быстро, как и бромистое серебро, не подвергавшееся никакой обработке. При концентрации меркаптобензоксазола в растворе, равной $2,5 \cdot 10^{-4}$ М, количества его с избытком достаточно, чтобы образовать на поверхности кристаллов бромистого серебра мономолекулярный слой меркаптида серебра. Это обнаруживается в резком уменьшении скорости восстановления осадка проявителем. Дальнейшее увеличение концентрации растворов меркаптобензоксазола, хотя и влечет за собою дальнейшее уменьшение скорости восстановления, однако относительно уже не столь значительное.

Эти опыты и расчеты, несмотря на их малую точность, все же, как нам кажется, достаточны для того, чтобы считать доказанным наличие связи между восстанавливаемостью проявителем бромистого серебра и степенью покрытия его поверхности бензоксазолмеркапидом серебра, образующегося в результате реакции ионного обмена между растворенным меркаптобензоксазолом и бромистым серебром. Бензоксазолмеркапид се-

ребра восстанавливается медленнее, чем бромистое серебро. Возникновение фотографической вуали, будь то в процессе второго созревания эмульсии или проявления эмульсионного слоя, во многих случаях связано с частичным поверхностным восстановлением галоидного серебра восстановителями, присутствующими в желатине, или проявляющими веществами. Поэтому естественно предположить, что фотографическое действие меркаптобензоксазола заключается в способности его образовывать на поверхности кристаллов бромистого серебра оболочку трудно восстанавливаемой серебряной соли. Минимальной фотографически активной концентрацией меркаптобензоксазола будет та его концентрация, которая достаточна для образования приблизительно мономолекулярного поверхностного слоя его на эмульсионных кристаллах галоидного серебра, препятствующего непосредственному взаимодействию между проявителем и кристаллами бромистого серебра или, по крайней мере, затрудняющего такое взаимодействие.

Чтобы получить представление о характере действия меркаптобензоксазола на свойства фотографической эмульсии, синтезировалась позитивная безаммиачная эмульсия, в которую перед поливом вводились различные количества меркаптобензоксазола. 5 мл эмульсии, содержащей в 1 л 0,277 М AgBr, поливались на пластинки 9×12 см и после высушивания испытывались по ГОСТ — 2817—50. Результаты испытания приведены в табл. 4.

Таблица 4

Концентрация 2-меркаптобензоксазола, М/л	Сенситометрические показатели при разном времени проявления											
	2 мин.			4 мин.			8 мин.			16 мин.		
	$S_{0,2}$	γ	D_0	$S_{0,2}$	γ	D_0	$S_{0,2}$	γ	D_0	$S_{0,2}$	γ	D_0
0	0,16	1,30	0,08	0,24	1,60	0,16	0,25	1,56	0,24	0,40	1,50	0,50
$3 \cdot 10^{-4}$	0,12	1,40	0,06	0,16	1,64	0,12	0,20	1,66	0,16	0,35	1,65	0,36
$1 \cdot 10^{-3}$	0,09	1,48	0,04	0,14	1,72	0,08	0,17	1,74	0,10	0,31	1,80	0,25
$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,07	1,54	0,02	0,12	1,80	0,04	0,15	1,90	0,06	0,25	2,00	0,18

Как видно из табл. 4, при постоянном времени проявления с увеличением концентрации меркаптобензоксазола уменьшаются светочувствительность и вуаль и возрастает γ эмульсии. Это повышение коэффициента контрастности эмульсии характерно для меркаптобензоксазола и особенно наглядно проявляется при сравнении кривых кинетики проявления эмульсий, содержащих различные количества бензоксазола.

Если подвергнуть сравнению светочувствительность и вуаль эмульсий с различным содержанием меркаптобензоксазола, проявленных до одинаковых значений γ , то получаются результаты, приведенные в табл. 5, найденные графически при помощи кривых $\gamma = f(t)$; $s = f(t)$ и $D_0 = f(t)$ (t — время проявления). В табл. 5 приведены значения отношений величин светочувствительности (S_0) и вуали (D_0) эмульсии, не содержащей меркаптобензоксазола, к соответствующим величинам (S_c) и (D_c) для эмульсий с различными концентрациями меркаптобензоксазола.

Иначе говоря, числа, приведенные в табл. 5, характеризуют относительные уменьшения светочувствительности и вуали эмульсий в зависи-

Таблица 5

При про- явлении до γ	S_0/S_c				D_0/D_c			
	0,0 М/л	$3,0 \cdot 10^{-4}$ М/л	$1,0 \cdot 10^{-3}$ М/л	$2,8 \cdot 10^{-3}$ М/л	0,0 М/л	$3,0 \cdot 10^{-4}$ М/л	$1,0 \cdot 10^{-3}$ М/л	$2,8 \cdot 10^{-3}$ М/л
1,6	1,0	1,6	2,2	3,0	1,0	1,6	3,2	6,4
1,5	1,0	1,5	2,1	3,0	1,0	1,6	2,8	6,6
1,4	1,0	1,3	2,2	3,0	1,0	1,6	2,9	6,6
1,3	1,0	1,5	2,2	3,0	1,0	1,6	2,5	6,6

мости от концентраций меркаптобензоксазола. Из табл. 5 видно, что эти изменения не зависят от того, до какого коэффициента контрастности в интервале значений от 1,3 до 1,6 была проявлена эмульсия. Сопоставление при больших значениях γ было невозможно, так как $\gamma = 1,6$ для эмульсии, не содержащей меркаптобензоксазола, близко к $\gamma_{\text{макс}}$, а при меньших значениях γ разница времен проявления различных эмульсий до заданного значения γ очень мала, вследствие чего точность сопоставления резко уменьшается. Из табл. 5 видно также, что с ростом концентрации меркаптобензоксазола при концентрациях выше $1,0 \cdot 10^{-3}$ М/л вуаль; уменьшается сильнее, чем светочувствительность, а при более низких концентрациях относительные изменения этих величин одинаковы.

Величина отношения $D_0/D_c : S_0/S_c = B$ может служить для сравнительной характеристики антивуализирующего действия различных веществ при различных концентрациях их в эмульсии. При сравнении действия различных веществ следует отдавать предпочтение тем из них, действие которых на эмульсию характеризуется высоким значением величины B , так как эти вещества, сильно снижая вуаль, будут относительно меньше снижать светочувствительность эмульсии.

ВЫВОДЫ

1. 2-Меркаптобензоксазол в водном растворе является слабой одноосновной кислотой с константой диссоциации

$$K_{25^\circ} = 4,7 \cdot 10^{-7}; \quad K_{35^\circ} = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ и } K_{45^\circ} = 8,3 \cdot 10^{-7}.$$

2. 2-Меркаптобензоксазол, взаимодействуя с ионами серебра, образует трудно растворимую серебряную соль, произведение растворимости которой при различных температурах равно

$$L_{25^\circ} = 2,5 \cdot 10^{-16}; \quad L_{35^\circ} = 9,1 \cdot 10^{-16}; \quad L_{45^\circ} = 1,5 \cdot 10^{-15}.$$

3. При взаимодействии бромистого серебра с растворами 2-меркаптобензоксазола происходит обменная реакция, приводящая к образованию на поверхности кристаллов бромистого серебра слоя бензоксазолмеркаптида серебра, замедляющего процесс восстановления.

4. Введение 2-меркаптобензоксазола в позитивную безаммиачную фотографическую эмульсию заметно повышает ее контраст и снижает чувствительность и вуаль. Относительное снижение вуали больше, чем сни-

жение чувствительности, и не зависит от того, до какого значения γ был проявлен слой.

Мы с благодарностью отмечаем содействие, оказанное нам И. И. Левковым, представившим для этой работы специально очищенный препарат 2-меркаптобензоксазола, а также постоянную активную помощь В. А. Павловой как при постановке опытов, так и при обсуждении их результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глесстон. Введение в электрохимию. ИЛ, 1951, стр. 774.
2. Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина. Настоящий сборник, стр. 81.
3. ГОСТ 2817-50.

Г. П. ФАЕРМАН, А. П. ПЛЕТНЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТЕЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА И СЕРЕБРЯНЫХ СОЛЕЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

1. Несколько лет тому назад одним из нас было высказано предположение, что антиуалирующее и стабилизирующее действие некоторых органических соединений связано с образованием на поверхности кристаллов AgBr в фотографической эмульсии моно- или полимолекулярной оболочки серебряной соли соответствующего соединения (стабилизатора).

Серебряные соли стабилизаторов восстанавливаются медленнее, чем бромистое серебро. Поэтому образованная ими оболочка задерживает восстановление покрытых ею кристаллов AgBr. Тем самым затрудняется образование вуали в процессе второго созревания, хранения или проявления эмульсий [1].

Отдельные качественные реакции показали, что добавление стабилизаторов к золям или суспензиям бромистого серебра действительно замедляет их восстановление [2]. Однако систематических количественных опытов, подтверждающих это предположение, сделано не было. Цель нашей работы состояла в постановке таких опытов. Они заключались в определении относительных скоростей восстановления бромистого серебра и серебряных солей стабилизаторов, а также влияния желатины и стабилизаторов на скорость восстановления бромистого серебра.

2. Скорости восстановления характеризовались по изменению во времени оптической плотности устойчивых зольных изучаемых соединений, смешанных с определенным количеством проявителя. Для измерения оптических плотностей мы пользовались дифференциальным фотоэлектрическим колориметром ФЭК-М [3]. Постоянство режима горения лампы колориметра поддерживалось при помощи феррорезонансного стабилизатора с точностью в 1%. Реакция осуществлялась в стеклянной плоскопараллельной кювете (8×15×30 мм), помещавшейся в левом световом пучке колориметра. В правый световой пучок ставилась такая же кювета, содержащая ту же суспензию, разбавленную объемом воды, равным объему проявителя в реакционной смеси. Эта кювета использовалась при установке нулевого отсчета, производившейся в начале каждого опыта. Таким образом, мы имели возможность измерять создаваемую восстановленным серебром оптическую плотность суспензии в любой момент времени и, следовательно, наблюдать за ходом реакции не отбирая проб, не изменяя таким образом реакционного объема и никаким иным образом не нарушая условий протекания реакции. Чтобы исключить фотохимическое восстановление суспензий в процессе опыта осветитель колориметра

при измерениях экранировался красным светофильтром КС-14. Как подготовка к опытам, так и измерения производились в темной комнате при неактиничном освещении.

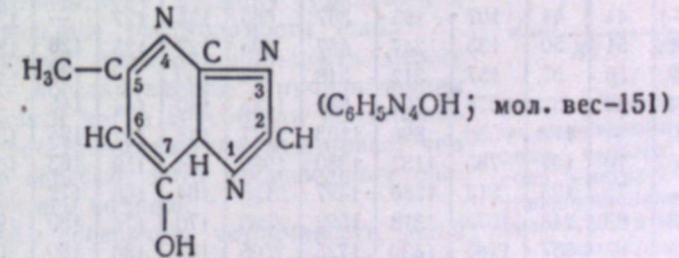
Реакция восстановления протекает довольно быстро. Вследствие этого оказалось более удобным вести опыт, измеряя время, необходимое для достижения задаваемых заранее оптических плотностей реакционной смеси. Это делалось путем последовательных установок отсчетного барабана. Время отсчитывалось по секундомеру, запускаемому в момент смешения суспензии с проявителем.

Ход реакции восстановления бромистого серебра или серебряной соли стабилизатора характеризовался кривыми зависимости оптической плотности реакционной смеси от времени, выраженного в секундах. Эти кривые строились по средним значениям, полученным из нескольких опытов. Воспроизводимость результатов повторных измерений лежала в пределах $\pm 4\%$.

Избранный нами метод требует, чтобы имела место пропорциональность между количеством образовавшегося в процессе реакции серебра и оптической плотностью реакционной смеси. Специальными опытами [4] было установлено, что эта пропорциональность соблюдается в условиях опыта, аналогичных нашим, до значений $D < 1,3-1,7$. Кроме того, прибор не позволяет измерять $D > 2$. Поэтому концентрация исследуемых зольных должна была быть такой, чтобы оптическая плотность после полного их восстановления отвечала указанным требованиям. В то же время золь должен быть настолько устойчив, чтобы добавление к нему проявителя не вызывало коагуляции. Мы пользовались сенситометрическим проявителем № 1 [5], разбавлявшимся для замедления реакции в 8 и 16 раз. Нам не удалось получить зольных нужной концентрации, не защищенных лиофильным коллоидом, которые не коагулировали бы при смешении с проявителем. Мы вынуждены были поэтому применять золи, содержавшие немного желатины. Золи приготавливались быстрым сливанием раствора AgNO₃ с содержащим желатину раствором KBr или стабилизатора. Реакция происходила при 20°.

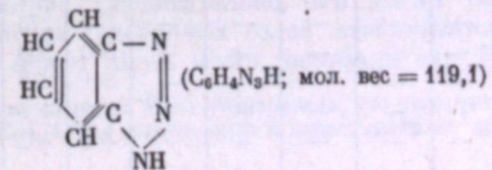
3. Были предприняты опыты сравнения скоростей восстановления AgBr и серебряных солей:

а) 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизина (ста-соль)

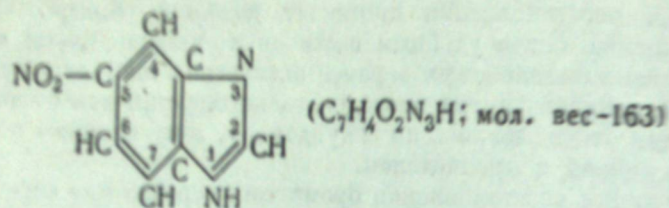


Константа диссоциации при $t = 20^\circ$ равна $5,8 \cdot 10^{-7}$. Произведение растворимости серебряной соли при $t = 20^\circ$ равно $1,7 \cdot 10^{-12}$ [2];

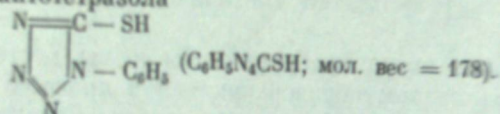
б) бензотриазола



Константа кислотной диссоциации при $t = 20^\circ$ равна $1,57 \cdot 10^{-8}$. Произведение растворимости серебряной соли при $t = 20^\circ$ равно $3,1 \cdot 10^{-12}$.
в) 5-нитробензимидазола



Константа кислотной диссоциации при $t = 20^\circ$ равна $3,1 \cdot 10^{-11}$. Произведение растворимости серебряной соли при $t = 20^\circ$ равно $2,2 \cdot 10^{-12}$.
г) фенилмеркаптотетразола



Константа кислотной диссоциации при $t = 20^\circ$ равна $4,6 \cdot 10^{-8}$. Произведение растворимости серебряной соли при $t = 20^\circ$ равно $9,3 \cdot 10^{-12}$ [6].
Сопоставление скоростей восстановления бромистого серебра и серебряной соли 5-метил-7-окси-1,3,4-триазииндолизина производилось следующим образом. Быстро сливались 10 мл 0,01 М раствора $AgNO_3$ с 10 мл 0,01 М раствора KBr или ста-соли, содержащего 0,001% желатин. При этом получались золи, смесь 5 мл которых с 5 мл разбавленного в

Таблица 1

D	Бромистое серебро						5-Метил-7-окси-1,3,4-триазииндолизин						
	Содержание желатин в реакционной смеси, %												
	0,25·10 ⁻⁴	0,75·10 ⁻⁴	1,25·10 ⁻⁴	1,75·10 ⁻⁴	20·10 ⁻⁴	50·10 ⁻⁴	100·10 ⁻⁴	0,25·10 ⁻⁴	0,75·10 ⁻⁴	1,25·10 ⁻⁴	1,75·10 ⁻⁴	50·10 ⁻⁴	100·10 ⁻⁴
0,01	—	30	35	52	91	185	205	115	117	117	120	115	107
0,02	—	39	—	75	140	247	427	120	123	121	127	120	113
0,03	—	44	44	107	195	367	665	124	127	—	132	125	117
0,04	31	51	50	135	247	487	860	127	135	126	138	129	125
0,05	39	56	57	157	312	518	992	130	—	131	144	136	129
0,10	44	62	82	378	604	865	1485	140	144	145	—	140	136
0,15	50	—	112	530	890	1193	1777	149	152	194	157	145	143
0,20	55	70	147	765	1132	1380	1980	154	159	163	165	154	148
0,25	—	75	195	915	1250	1497	2130	164	166	172	186	161	155
0,30	63	83	243	1075	1318	1592	2280	170	174	180	195	173	161
0,40	66	95	387	1185	1430	1725	2505	182	186	190	204	182	170
0,50	73	124	—	—	1515	1820	2730	195	198	209	217	205	183
0,60	80	148	—	—	1582	1955	2990	207	212	227	228	225	194
0,70	88	187	—	—	1650	2100	3240	222	226	251	246	240	204
0,80	98	204	—	—	1715	—	3488	239	241	262	287	257	220
0,90	106	392	—	—	—	—	—	266	273	320	328	295	260
1,00	122	560	—	—	—	—	—	300	308	350	359	325	290
1,10	145	—	—	—	—	—	—	341	348	375	387	365	320
1,20	180	—	—	—	—	—	—	390	410	450	462	413	377
1,30	232	—	—	—	—	—	—	463	492	—	535	477	452

8 раз проявителя № 1 наливалась в кювету колориметра. Таким образом, в 1 л реакционной смеси содержалось $1,25 \cdot 10^{-2}$ М $AgBr$, 0,00025% желатин и компоненты проявителя № 1 в концентрациях, в 16 раз меньших, чем указано в рецепте исходного проявителя.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены средние из нескольких опытов результаты. Из рассмотрения данных табл. 1 и рис. 1 видно, что обе реакции являются автокаталитическими и что $C_6H_5N_4OAg$ восстанавливается медленнее, чем $AgBr$ *. Это различие в скоростях восстановления происходит главным образом за счет продолжительного индукционного периода, формы же кривых $D=f(t)$ сравнительно мало различаются между собою.

Растворимость остальных изучавшихся стабилизаторов очень мала и значительно меньше растворимости ста-соли. Устойчивость же золь их серебряных солей оказалась значительно ниже устойчивости золя серебряной соли 5-метил-7-окси-1,3,4-триазииндолизина. Поэтому золи серебряных солей этих стабилизаторов, предназначавшиеся для исследования скоростей восстановления, приготавливались сливанием 10 мл 0,004 М раствора $AgNO_3$ с 20 мл 0,002 М раствора стабилизатора, содержащими 0,2% желатин. Реакционная смесь приготавливалась приливанием 2 мл неразбавленного проявителя № 1 к 30 мл изучаемого золя.

Таким образом, в 1 л реакционной смеси содержалось $1,25 \cdot 10^{-3}$ М $AgBr$, 0,0125% желатин и компоненты проявителя в концентрациях, в 16 раз меньших, чем указаны в исходном рецепте. Результаты этих опытов приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Из этих данных следует, что серебряные соли всех изучавшихся соединений восстанавливаются проявителем значительно медленнее, чем бромистое серебро. Порядок убывания восстанавливаемости большинства солей соответствует порядку уменьшения их произведения растворимости (табл. 3). В то же время пропорциональности между скоростью восстановления и произведением растворимости нет, а серебряное соединение ста-соли восстанавливается медленнее, чем бромистое серебро, хотя произведение растворимости его больше.

4. Чтобы обеспечить устойчивость золь в продолжении опытов, нам пришлось прибегнуть к защите их желатиной. Хотя применявшиеся нами концентрации желатин были очень малы, тем не менее они производили вполне заметное стабилизирующее действие. Следовательно, они могли также влиять на скорость восстановления серебряных солей стабилизаторов. Что такое действие желатин может иметь место, показали еще Райндерс и Ван-Нью-

* Последующими опытами было установлено, что относительные скорости восстановления $AgBr$ и $C_6H_5N_4OAg$ изменяются в зависимости от концентрации золь.

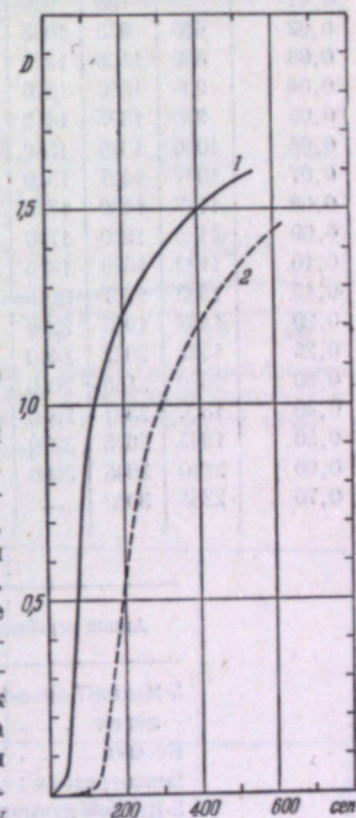


Рис. 1. Кривые скоростей восстановления золь бромистого серебра и серебряной соли 5-метил-7-окси-1,3,4-триазииндолизина в присутствии $1,25 \cdot 10^{-2}$ % желатин в реакционной смеси.

1 — $AgBr$; 2 — $C_6H_5N_4OAg$.

Таблица 2

Желатина D	Бромистое серебро			Серебряная соль бензотриазола			Серебряная соль 5-нитробензиимидазола			Серебряная соль фенолмеркаптотетразола	
	1,25 · 10 ⁻³ %	2,5 · 10 ⁻³ %	5,0 · 10 ⁻³ %	1,25 · 10 ⁻³ %	2,5 · 10 ⁻³ %	5,0 · 10 ⁻³ %	1,25 · 10 ⁻³ %	2,5 · 10 ⁻³ %	5,0 · 10 ⁻³ %	1,25 · 10 ⁻³ %	2,5 · 10 ⁻³ %
	0,01	450	735	905	1595	1680	1750	2600	2600	2740	5900
0,02	680	975	1085	1805	1910	1960	3030	3110	3120	7250	8850
0,03	820	1135	1250	1980	2082	2160	3410	3450	3475	9100	9750
0,04	905	1200	1370	2115	2240	2350	3665	3740	3750	10750	11200
0,05	970	1305	1410	2255	2350	2455	3925	4015	4040	—	—
0,06	1030	1370	1580	2375	2515	2560	4175	4255	4350	—	—
0,07	1077	1427	1650	2495	2620	2695	4490	4550	4675	—	—
0,08	1117	1480	1730	2600	2760	2860	4750	4870	4910	—	—
0,09	1155	1520	1780	2750	2852	2975	4960	5100	5210	—	—
0,10	1190	1570	1830	2845	2970	3080	5285	5375	5450	—	—
0,15	1345	1767	2115	3445	3535	3650	7350	7450	7530	—	—
0,20	1467	1905	2290	3995	4090	4280	—	—	—	—	—
0,25	1582	2022	2460	4510	4630	4830	—	—	—	—	—
0,30	1670	2155	2610	5035	5225	5380	—	—	—	—	—
0,40	1850	2397	2950	6150	6340	6500	—	—	—	—	—
0,50	1995	2625	3270	—	—	—	—	—	—	—	—
0,60	2140	2845	3600	—	—	—	—	—	—	—	—
0,70	2285	3060	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Анион серебряного соединения	L (20°)
5-Метил-7-окси-1,3,4-триазоиндолизин	1,7 · 10 ⁻¹³
Бромид	6,3 · 10 ⁻¹³
Бензотриазол	3,1 · 10 ⁻¹³
5-Нитробензиимидазол	2,2 · 10 ⁻¹³
Фенилмеркаптотетразол	9,3 · 10 ⁻¹³

венбург [7], исследовавшие влияние желатина на скорость восстановления мелкого порошка хлористого серебра. Чтобы установить наличие или отсутствие этого влияния в нашем случае, описанные опыты были повторены при различных концентрациях желатин в реакционной смеси. В первой серии опытов (табл. 1, рис. 3) растворы КВг и ста-соли содержали 0,001; 0,003; 0,005; 0,009; 0,08; 0,2 и 0,4% желатин, а реакционные смеси, соответственно, 0,25 · 10⁻³; 0,75 · 10⁻³; 1,25 · 10⁻³; 1,75 · 10⁻³; 20 · 10⁻³; 50 · 10⁻³ и 1000 · 10⁻³%. Во второй серии опытов (табл. 2, рис. 2) растворы КВг и прочих изучавшихся стабилизаторов содержали 0,02; 0,05 и 0,08%, а реакционные смеси, соответственно, 1,25 · 10⁻²; 2,5 · 10⁻² и 5 · 10⁻²% желатин.

Рассмотрение таблиц и кривых показывает, что желатин, даже в очень малых концентрациях, чрезвычайно сильно тормозит восстановле-

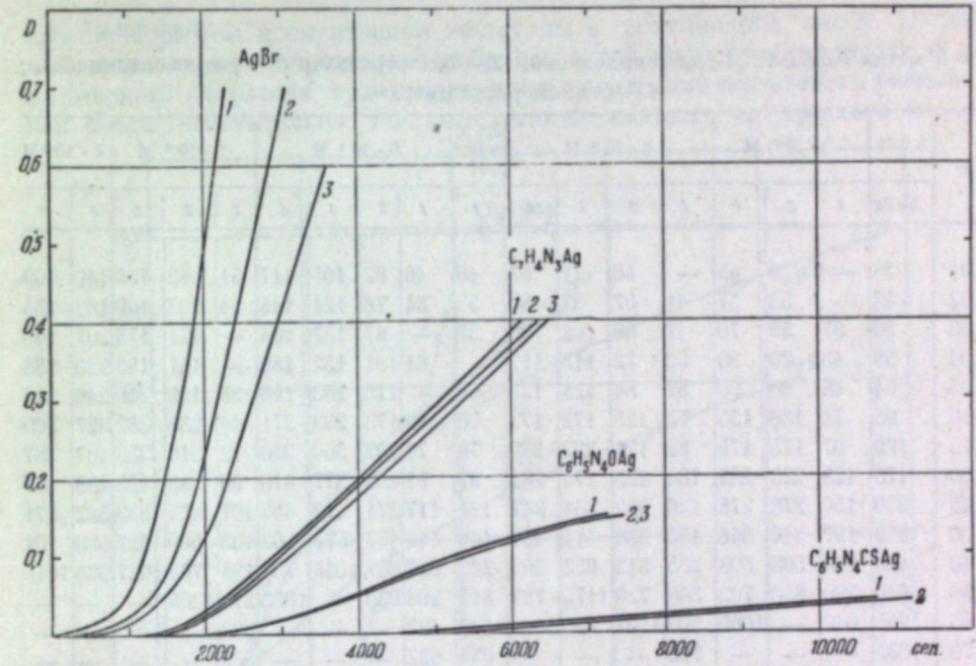


Рис. 2. Кривые скоростей восстановления золь AgBr и серебряных солей бензотриазола (C₆H₅N₃OAg), 5-нитробензиимидазола (C₆H₅N₃Ag) и фенолмеркаптотетразола (C₆H₅N₄CSAg) при различной концентрации желатин в реакционной смеси. 1 — 1,25 · 10⁻²; 2 — 2,5 · 10⁻²; 3 — 5,0 · 10⁻².

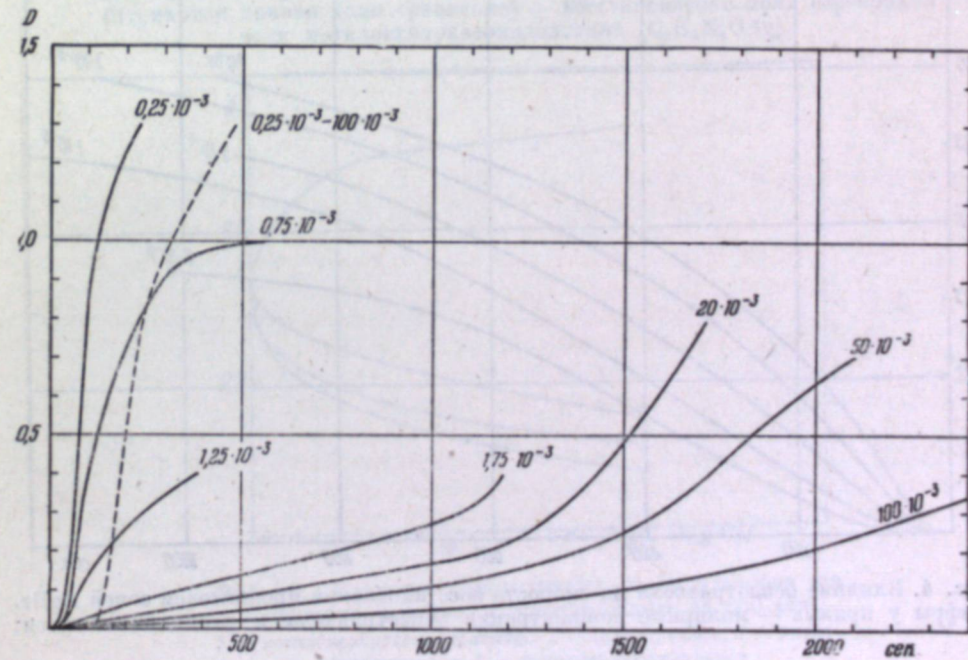


Рис. 3. Влияние концентрации желатин в реакционной смеси на скорость восстановления золь AgBr (сплошная черта) и серебряной соли 5-метил-7-окси-1,3,4-триазоиндолизина (C₆H₅N₄OAg) (пунктирная черта). Цифры около кривых указывают процентное содержание желатин в реакционной смеси.

Таблица 4

1 — 5 метил-7-окси-1,3,4-триазиоиндолизин; 2 — бензотриазол; 3 — нитробензимидазол; 4 — фенилмеркаптотетразол

D	0,0 M	5 · 10 ⁻⁷ M			1 · 10 ⁻⁶ M				2,5 × 10 ⁻⁶ M				5 · 10 ⁻⁶ M			1 · 10 ⁻⁵ M			5 · 10 ⁻⁵ M	
	AgBr	1	3	4	1	2	3	4	1	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	
0,01	36	—	36	45	—	46	71	63	48	49	62	105	117	51	82	135	140	109		
0,02	43	—	53	57	41	57	87	80	52	54	76	121	145	54	103	159	182	134		
0,03	50	37	59	70	47	66	102	98	57	—	87	137	164	—	121	178	207	160		
0,04	59	43	70	80	53	72	113	112	—	61	101	152	180	—	141	195	229	188		
0,05	64	48	80	90	57	84	125	123	64	—	115	163	196	59	155	210	249	213		
0,10	95	72	138	135	72	125	172	172	70	68	173	233	271	64	238	282	327	300		
0,15	129	97	175	175	82	171	222	230	76	77	237	300	340	72	310	355	407	387		
0,20	173	123	225	225	100	225	275	282	97	97	292	377	410	90	393	435	488	467		
0,25	220	156	278	278	126	282	344	347	121	117	371	477	482	107	475	533	582	571		
0,30	278	197	346	346	155	338	411	421	146	145	457	575	562	133	560	657	680	701		
0,40	420	306	508	508	235	512	652	592	222	207	637	1035	735	194	762	1027	930	1015		
0,50	640	390	850	702	346	729	1175	787	317	293	930	—	1052	275	1205	—	—	—		
0,60	955	640	—	1060	502	1107	—	—	438	422	—	—	—	382	—	—	—	—		
0,70	1035	—	—	—	762	—	—	—	635	622	—	—	—	535	—	—	—	—		

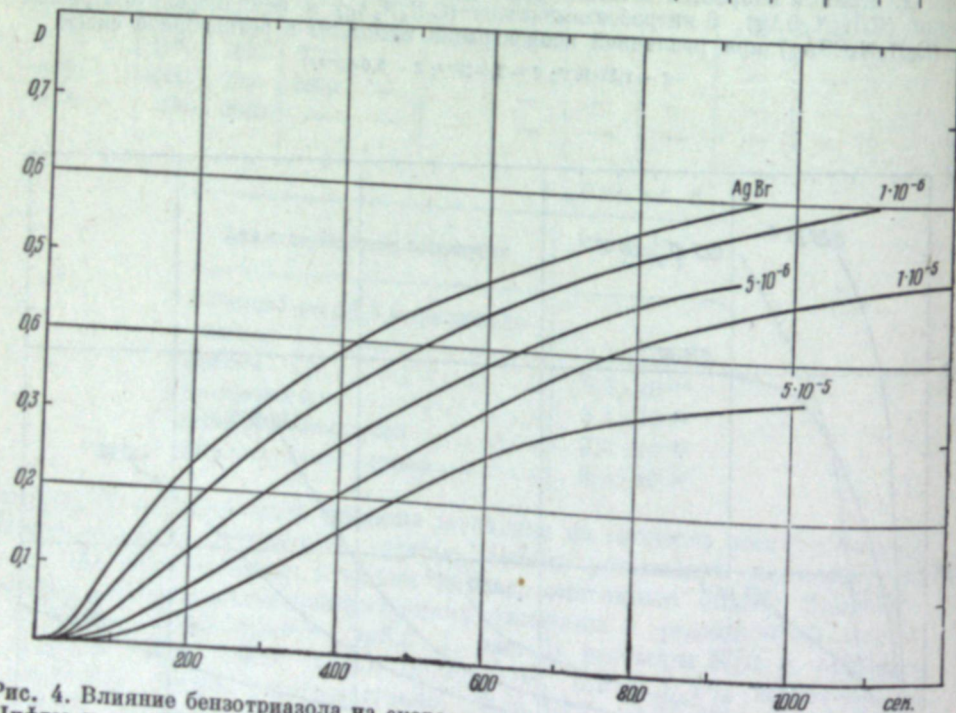


Рис. 4. Влияние бензотриазола на скорость восстановления проявителем золь AgBr. Цифры у кривых — молярные концентрации бензотриазола в реакционной смеси.

ние проявителем бромистого серебра. Характерно наблюдающееся при этом удлинение индукционного периода, особенно значительное при концентрациях желатины в реакционной смеси, больших 1,5 · 10⁻³%. Скорость восстановления серебряной соли бензотриазола немного умень-

шается с ростом концентрации желатины в реакционной смеси. Изменение скорости восстановления серебряных солей нитробензимидазола и фенилмеркаптотетразола при изменении концентрации желатины в реакционной смеси относительно так мало, что не выходит за границы воспро-

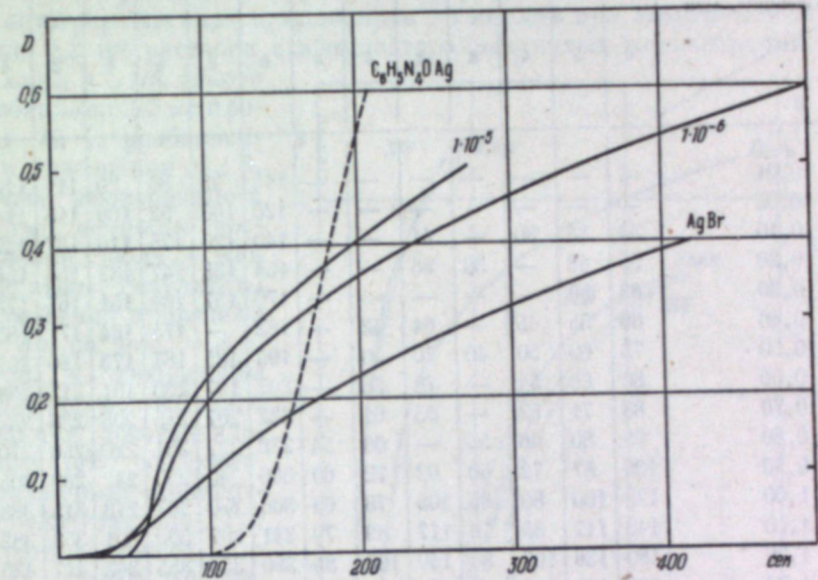


Рис. 5. Влияние 5-метил-7-окси-1,3,4-триазиоиндолизина на скорость восстановления проявителем золь AgBr. Цифры у кривых — молярные концентрации метилокси-триазиоиндолизина в реакционной смеси. Штриховая кривая (для сравнения) — восстановление золь серебряной соли метилокси-триазиоиндолизина (C₆H₅N₄OAg).

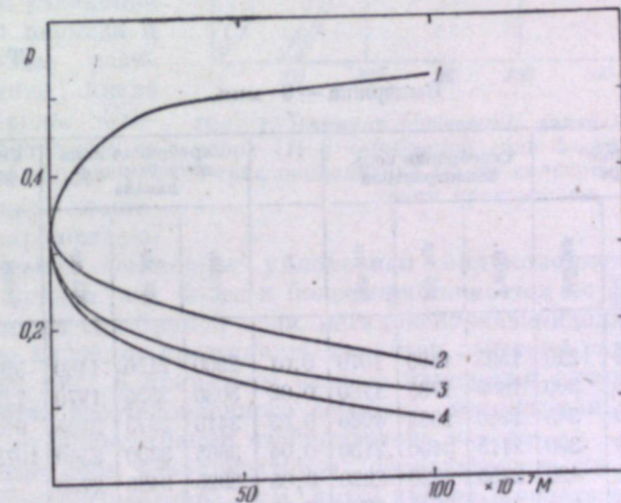


Рис. 6. Влияние концентрации стабилизаторов на количество серебра, восстановленного за 300 сек. 1 — метилокси-триазиоиндолизин; 2 — бензотриазол; 3 — нитробензимидазол; 4 — фенилмеркаптотетразол

изводимости опытов и может считаться практически не существующим. 5. В фотографической практике проявлению подвергается бромистое серебро эмульсионного слоя, содержащего стабилизатор. Поэтому пред-

Таблица 5

Золь λ, мμ	AgBr						C ₆ H ₅ N ₃ OAg						
	436			365			436			365			
	0	2	4	8	2	4	8	0	2	4	8	2	4
0,01	—	—	—	—	—	—	115	95	86	90	111	110	106
0,02	—	—	—	—	—	—	120	100	92	100	115	114	113
0,10	44	35	30	—	41	—	140	120	125	110	137	137	135
0,20	55	48	—	30	56	—	154	138	147	132	154	154	151
0,30	63	50	—	—	—	—	170	157	164	151	167	172	164
0,40	66	55	45	—	64	42	182	—	175	164	171	185	170
0,50	73	60	50	40	70	50	195	185	187	173	186	207	183
0,60	80	66	54	—	78	55	207	197	200	191	212	238	205
0,70	88	71	52	—	83	61	222	207	215	205	238	252	231
0,80	98	80	66	55	—	66	239	222	231	220	256	270	240
0,90	106	87	72	60	92	72	266	240	250	242	289	305	283
1,00	122	100	80	65	105	78	300	270	267	273	315	338	315
1,10	145	112	85	70	117	89	341	297	305	301	358	382	349
1,20	180	136	107	80	140	100	390	350	355	342	417	425	420
1,30	232	162	120	95	171	—	463	427	445	450	483	465	475
1,40	300	200	140	115	210	155	—	—	—	—	—	—	—
1,50	396	230	172	141	264	181	—	—	—	—	—	—	—
1,60	542	330	225	179	340	237	—	—	—	—	—	—	—

Выдержка — 8 мин.

Таблица 6

Золь D	Бромистое серебро			Серебряная соль бензотриазола			D	Серебряная соль нитробензимидазола			Серебряная соль фенолмеркаптотетразола		
	Темп.	365 мμ		Темп.	365 мμ			Темп.	365 мμ		Темп.	365 мμ	
		436 мμ	365 мμ		436 мμ	365 мμ			436 мμ	365 мμ		436 мμ	365 мμ
0,01	450	270	210	1595	1580	1570	0,01	2600	2150	1460	5900	6250	580
0,02	680	360	300	1805	1735	1780	0,02	3030	2555	1970	7250	7150	7550
0,03	820	510	345	1980	1965	1960	0,03	3410	2975	2255	9100	8950	9050
0,04	905	570	390	2115	2100	2100	0,04	3665	3200	2540	10750	—	11500
0,05	970	625	420	2255	2220	2220	0,05	3925	3425	2750	—	—	—
0,10	1190	815	605	2845	2835	2850	0,08	4750	4070	3260	—	—	—
0,15	1345	900	645	3445	3465	3460	0,10	5285	4450	3570	—	—	—
0,20	1467	980	755	3995	3965	3990	0,11	—	4670	3720	—	—	—
0,25	1582	1070	760	4510	4600	4600	0,12	—	4850	3945	—	—	—
0,30	1670	1205	855	5035	5030	5060	0,13	—	5040	4080	—	—	—
0,40	1850	1270	935	6150	6195	6180	0,14	—	5325	4240	—	—	—
0,50	1995	1450	1090	—	—	—	0,15	7350	5655	4300	—	—	—

ставляло интерес знать не только то, как восстанавливаются серебряные соли различных стабилизаторов, но и каково влияние этих стабилизаторов на восстанавливаемость бромистого серебра. С этой целью приготовлялись золи бромистого серебра сливанием 10 мл 0,01 М раствора AgNO₃ с 10 мл 0,01 М раствора KBr, содержащего 0,005% желатин. К полученному таким образом золю приливались по каплям при энергичном перемешивании 0,2 мл раствора стабилизатора различных концентраций. Спустя 10 мин., к 5 мл такого золя добавлялись 5 мл проявителя № 1, разбавленного в отношении 1:8,

после чего производилось измерение скорости восстановления золь, как описано выше. Результаты этих измерений приведены в табл. 4 и на рис. 4 и 5. На рис. 4 изображены кривые зависимости $D = f(t)$ для реакции восстановления золь AgBr, содержащих различные концентрации бензотриазола. Тот же характер имеют аналогичные кривые для нитробензимидазола и фенолмеркаптотетразола. Увеличение концентраций этих веществ в золе AgBr влечет за собою удлинение индукционного периода и общее замедление реакции. Совершенно иначе действует ста-соль. Увеличение концентрации ее в золе влечет за собою ускорение реакции восстановления, сопровождающееся одновременно некоторым удлинением индукционного периода. Кинетическая кривая все более и более приближается по форме к кривой восстановления серебряной соли метилокситриазонидолина.

Чтобы более наглядно представить характер действия различных стабилизаторов, на рис. 6 приведены кривые изменения оптической плотности (количества восстановленного серебра), достигаемой за 300 сек., в зависимости от концентрации стабилизатора в золе.

6. Серебряные соли стабилизаторов, образующиеся на поверхности кристаллов галоидного серебра, тем самым входят в состав твердой фазы фотографической эмульсии. Поэтому представляет интерес установить, в какой мере они фотографически светочувствительны. Точнее говоря, будет ли в результате предварительного освещения увеличиваться скорость их восстановления проявителем?

Чтобы ответить на этот вопрос, мы произвели сравнительное определение скоростей восстановления освещенных и неосвещенных золь серебряных солей изучавшихся нами веществ. Приготовление золь и иссле-

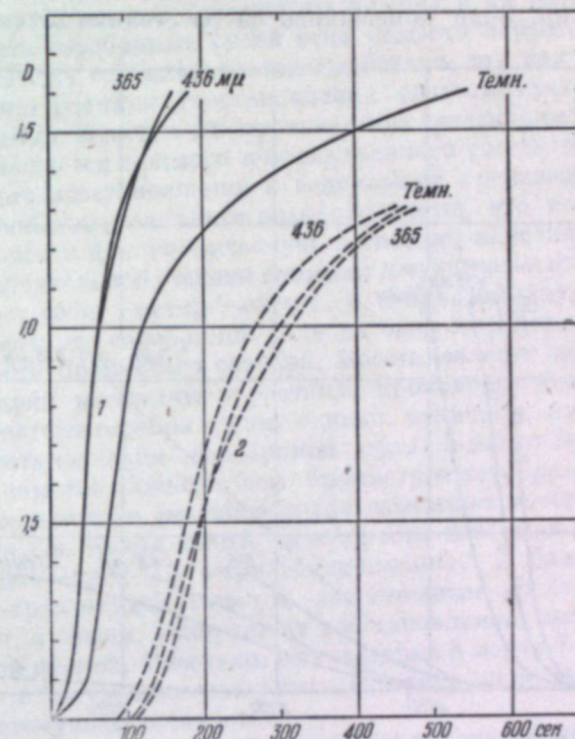


Рис. 7. Влияние освещения золь бромистого серебра (1) и серебряной соли 5-метил-7-окси-1,3,4-триазонидолина (2) на скорость их восстановления проявителем.

дование кинетики их восстановления производилось как было описано выше. Восстановлению подвергались две порции одного и того же золь, первая из которых до этого подвергалась освещению, вторая же оставалась в темноте. Золи, помещенные в кварцевый стаканчик, освещались ртутно-кварцевой лампой ПРК-4, экранированной светофильтром из стекла УФ-4 с максимумом пропускания у 365 м μ и светофильтром из комбинации стекол ЖС-12, СЗС-10 и СС-12, имевшим максимум пропускания у 436 м μ . Золи помещались на расстоянии 25 см от поверхности лампы и

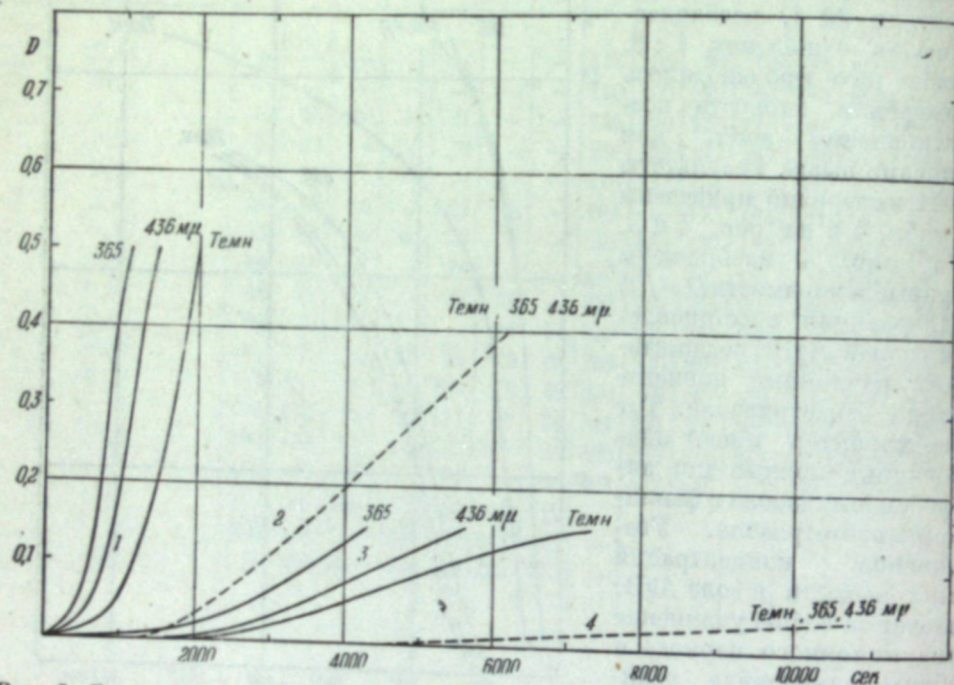


Рис. 8. Влияние освещения золь бромистого серебра (1) и серебряных солей бензотриазола (2), 5-нитробензимидазола (3) и фенилмеркаптотетразола (4) на скорость их восстановления проявителем.

в течение всего времени освещения интенсивно размешивались. Полученные результаты представлены на рис. 7 и 8 и в табл. 5 и 6. Как видно из таблиц и рисунков, серебряная соль нитробензимидазола, имеющая слабую соломенножелтую окраску, обладает заметной светочувствительностью в синей и близкой ультрафиолетовой области спектра, серебряные же соли метилокситриазоиндолизина, бензотриазола и фенилмеркаптотетразола в этих зонах спектра не светочувствительны. Так как эти соли бесцветны, то они и не поглощают света в этой области спектра, а следовательно, будучи образованы на поверхности эмульсионных кристаллов, не снижают фотохимической чувствительности последних.

7. Полученные результаты позволяют уточнить явления, наблюдающиеся при действии стабилизаторов в фотографической эмульсии и в некоторой степени разъяснить механизм этого действия. Прежде всего подтвердилось высказанное уже ранее [1] одним из нас предположение, что действие стабилизатора связано с образованием на поверхности кристаллов галонидного серебра слоя серебряной соли стабилизатора, труднее восстанавливаемой проявителем, чем бромистое серебро. Вместе с тем обна-

ружилась существенная разница в действии метилокситриазоиндолизина, с одной стороны, и остальных изучавшихся веществ — с другой. Все эти вещества (бензотриазол, нитробензимидазол и фенилмеркаптотриазол) образуют серебряные соли, произведения растворимости которых равны или меньше, чем у бромистого серебра.

Изменение концентрации желатины в растворе практически не отражается ни на скорости восстановления серебряных солей этих соединений, ни на скорости восстановления бромистого серебра в их присутствии. Малая растворимость серебряных солей этих веществ играет, по видимому, некоторую роль в их стабилизирующем действии, так как последовательности замедления реакции восстановления соответствует последовательности уменьшения величины их произведений растворимости. Но в то же время не наблюдается прямого количественного соответствия между замедлением реакции восстановления и величинами произведений растворимости. Произведенные эмульсионные опыты показали, что все эти вещества, будучи прибавлены в фотографическую эмульсию, заметно снижают вуаль, но в очень значительной степени снижают и чувствительность.

Совершенно иначе ведет себя 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизин. Произведение растворимости его серебряной соли на один порядок выше произведения растворимости бромистого серебра. Восстановление ее при минимальных концентрациях желатины в растворе происходит так же, как восстановление бромистого серебра с тем, однако, отличием, что индукционный период восстановления серебряной соли 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизина заметно больше, чем бромистого серебра. Увеличение концентрации желатины в растворе резко замедляет восстановление бромистого серебра, не влияя почти на скорость восстановления серебряной соли 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизина. Добавление же 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизина к защищенным желатиной золь бромистого серебра, в общем, ускоряет их восстановление, несколько удлиняя индукционный период. Известно, что введение 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизина в эмульсию уменьшает ее вуалируемость, почти не сказываясь на светочувствительности.

Эти факты можно объяснить следующим образом. Анионы желатины, или же, скорее, содержащиеся в ней фотографически активные примеси, или продукты ее распада, адсорбируются на поверхности кристаллов бромистого серебра, резко замедляя их восстановление проявителем. Но «желатинаты» серебра термически неустойчивы, со временем разлагаются с образованием металлического серебра, создающего центры вуалирования. Стабилизаторы разрушают эти соединения, вытесняя активные компоненты желатины с поверхности бромистого серебра и образуя на его поверхности соответствующие серебряные соли. Серебряные соли нитробензимидазола, фенилмеркаптотетразола и подобных им соединений восстанавливаются медленнее, чем бромистое серебро, и потому снижают как вуаль, так и светочувствительность. Серебряная же соль 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизина имеет только более длительный индукционный период восстановления, чем бромистое серебро; начавши же восстанавливаться, она восстанавливается так же быстро, как бромистое серебро. Поэтому 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизин затрудняет образование вуали, не замедляя ни образования, ни проявления скрытого изображения и потому не снижает светочувствительности эмульсии. Таким образом, намечается разделение веществ, стабилизирующих фотографические эмульсии, на две группы: 1) вещества, подобные 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизу, и 2) вещества, подобные бензотриазолу, фенилмеркаптотетразолу и др. Очевидно, что для стабилизации негативных эмульсий пригодны

только вещества первой группы. Для стабилизации же позитивных и в особенности бумажных эмульсий могут применяться вещества второй группы. В этом случае особенно важна их высокая антиувалирующая активность, производимое же ими снижение светочувствительности не имеет особо существенного значения.

ВЫВОДЫ

1. Серебряные соли бензотриазола, 5-нитробензимидазола и фенилмеркаптотетразола восстанавливаются проявителем медленнее, чем бромистое серебро. Последовательность скоростей восстановления этих солей отвечает последовательности убывания величин их производений растворимости и не зависит от изменения концентрации желатины в растворе в пределах от $1,25 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}\%$.
2. Серебряная соль 5-метил-7-окси-1,3,4-триазиоиндолизина в 0,00025%-ном растворе желатины восстанавливается проявителем медленнее, чем бромистое серебро при концентрации желатины в растворе меньше $1,25 \cdot 10^{-3}\%$, и быстрее, чем бромистое серебро, при более высоких концентрациях желатины. Реакция восстановления бромистого серебра начинается тотчас же после смешения золь с проявителем, но развивается в присутствии желатины медленно—тем медленнее, чем больше концентрация желатины. Серебряная соль 5-метил-7-окси-1,3,4-триазиоиндолизина некоторое время после смешения золь с проявителем вовсе не восстанавливается, а затем, начавши восстанавливаться, восстанавливается очень быстро и независимо от концентрации желатины.
3. Увеличение концентрации желатины в реакционной смеси резко тормозит восстановление бромистого серебра и почти не сказывается на скорости восстановления серебряных солей стабилизаторов.
4. Восстановление проявителем солей бромистого серебра, защищенных минимально необходимым для придания им устойчивости количеством желатины ($1,25 \cdot 10^{-3}\%$), сильно замедляется в результате добавления в золь бензотриазола, нитробензимидазола или фенилмеркаптотетразола. Это замедление тем больше, чем выше концентрация этих веществ в золе. Добавление же метилокситриазиоиндолизина в защищенный желатиной золь бромистого серебра ускоряет восстановление последнего, несколько удлиняя в то же время индукционный период реакции.
5. Стабилизирующее действие соединения не может быть непосредственно охарактеризовано величиной произведения растворимости его серебряной соли. Существенное значение имеет скорость восстановления проявителем серебряной соли этого соединения.
6. Предварительное освещение солей $AgBr$ и серебряной соли нитробензимидазола лучами синей и ультрафиолетовой области спектра ускоряет их восстановление и не влияет на восстанавливаемость серебряных солей других изучавшихся соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Фаерман. Взаимодействие эмульсионных стабилизаторов с бромистым серебром. Тезисы докладов научно-технической конференции Ленинградского института киноинженеров. Ленинград, январь 1950 г.
2. Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина. Настоящий сборник, стр. 81.
3. Б. М. Фельдблит. Зав. лаб., 1951, № 6, 737.
4. Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина. Успехи научной фотографии, т. IV, 1955, стр. 164.
5. ГОСТ 2817-50.
6. В. А. Павлова, Г. П. Фаерман. Настоящий сборник, стр. 95.
7. W. Reinders, C. J. van Nieuwenberg. Koll. ZS., 1912, 10, 36.

Ю. К. ВИФАНСКИЙ, Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ, И. Н. КОНЮШКОВА

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СЕНСИТОМЕТРИИ МНОГОСЛОЙНЫХ ЦВЕТОФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

VI. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ДВУМЯ СПОСОБАМИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ЦВЕТНЫХ ПОЛЕЙ

1. Постановка задачи

Цветное поле, получающееся на многослойном цветофотографическом материале в результате его экспонирования и химикофотографической обработки, может быть количественно оценено различными способами. Для физика наиболее естественной является оценка цветного поля при помощи его спектральной кривой пропускания или отражения, или же при помощи цветных координат, принятых в колориметрии. Однако оба эти способа мало целесообразны с фотографической точки зрения, поскольку они не отражают существа специфических явлений, имеющих место в цветной фотографии.

В сенситометрии цветофотографических материалов применяются следующие два основных способа оценки цветных полей. Во-первых, можно измерять поверхностные концентрации (c_n , c_p и c_r) трех красителей в трех элементарных слоях, образующих цветное поле. Во-вторых, можно измерять оптические плотности цветного поля, как единого целого, по отношению к трем спектрально избирательным приемникам цветовоспринимающего устройства (человеческого глаза, позитивной цветной пленки и т. д.). Такие плотности называются эффективными плотностями ($D_{эфф}$).

Имеют право на существование оба вида оценки. Первый из них характеризует химико-физическую причину возникновения цвета. Не будучи в принципе связан с какими-либо соображениями о способе использования цветного поля, такой вид оценки является первичным по отношению ко второму виду оценки и потому занимает особое место в сенситометрии цветофотографических материалов. В тех же случаях, когда нас интересуют эксплуатационные свойства цветного материала, а не физико-химические процессы, имеющие место при образовании цветного изображения, предпочтение должно быть отдано второму способу оценки.

Возникает вопрос о характере связи, существующей между обоими видами оценки. С практической точки зрения было бы наиболее удобно, если бы между поверхностными концентрациями красителей в отдельных слоях многослойного цветного поля и эффективными плотностями цветного поля в целом существовала линейная связь. Н. Д. Ньюбергом [1]

была предложена соответствующая система приближенных линейных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} D'_{эфф} &= x'_{ж}c_{ж} + x'_{п}c_{п} + x'_{г}c_{г} \\ D''_{эфф} &= x''_{ж}c_{ж} + x''_{п}c_{п} + x''_{г}c_{г} \\ D'''_{эфф} &= x'''_{ж}c_{ж} + x'''_{п}c_{п} + x'''_{г}c_{г} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь $x_{ж}^{(i)}$, $x_{п}^{(i)}$ и $x_{г}^{(i)}$ — приведенные* удельные показатели поглощения (или, по терминологии Н. Д. Ньюберга, удельные эффективные плотности) трех красителей многослойной пленки по отношению к (i) -му приемнику излучения.

Выполнение этих уравнений определяется тем, в какой мере соблюдаются два условия: 1) постоянство приведенных удельных показателей поглощения в практически используемом диапазоне поверхностных концентраций, т. е. линейность функции $D^{(i)}_{эфф} = f(c)$, и 2) аддитивность эффективных плотностей отдельных элементарных слоев многослойной пленки по отношению к одному из цветовоспринимающих приемников, т. е. положение, что $D_{эфф}^{\Sigma} = \Sigma D_{эфф}$.

Настоящая работа преследовала следующие цели:

- 1) расчетную и экспериментальную проверку степени соблюдения приведенных выше условий;
- 2) подбор приближенных уравнений для спектрофотометрического определения эффективных плотностей и
- 3) изыскание возможно более целесообразной системы единиц для поверхностных концентраций красителей.

Работа проводилась как для негативных, так и для позитивных цветных полей. В случае негативных полей приемником служила позитивная цветная пленка, а в случае позитивных полей — либо человеческий глаз, либо негативная цветная пленка. Определение эффективных плотностей позитивных полей по отношению к негативной пленке было вызвано тем, что Н. Д. Ньюбергом, Г. С. Барановым и Н. С. Овечкисом [3] было предложено характеризовать объекты цветного фотографирования через количества трех красителей позитивной пленки.

2. Методика исследования

Расчеты эффективных плотностей цветных полей производились по описанным нами ранее [4] интегральным уравнениям типа

$$D_{эфф}^{(i)} = \lg \frac{\int E_{\lambda} S_{\lambda}^{(i)} d\lambda}{\int E_{\lambda} \cdot 10^{-(x_{ж\lambda}c_{ж} + x_{п\lambda}c_{п} + x_{г\lambda}c_{г})} S_{\lambda}^{(i)} d\lambda}, \quad (2)$$

где E_{λ} — монохроматический поток (мощность) излучения длины волны λ в составе сложного излучения, действующего на приемник i со спектральным распределением чувствительности $S_{\lambda}^{(i)} = f(\lambda)$; $x_{ж\lambda}$, $x_{п\lambda}$ и $x_{г\lambda}$ — монохроматические удельные показатели поглощения трех красителей.

Численное интегрирование производилось суммированием избранных ординат подинтегральной функции через 10 мμ. Специальные расчеты по-

* Приведенными или редуцированными величинами в фотометрии называют [2] величины, значения которых оценены по воздействию излучения на спектрально-избирательный приемник (глаз, фотографический материал, фотоэлемент и т. д.).

казали, что сужение спектрального интервала до 5 мμ практически (в пределах $\Delta D = 0,005$) не изменяет результата интегрирования, а расширение его до 20 мμ изменяет результаты на величину, достигающую в отдельных случаях $\Delta D = 0,03$.

Сложное излучение, применительно к которому рассчитывались эффективные плотности, в случае негативных полей характеризовалось цветовой температурой 2850° К, а в случае позитивных полей — температурой 3000° К. Значения удельных показателей поглощения определялись по ординатам определенных ранее [4] нормальных кривых поглощения красителей; при этом, ввиду обнаруженных нами значительных различий в характере ультрафиолетового поглощения отдельных образцов проявленных пленок, расчеты проводились для двух наблюдавшихся у нас крайних случаев — при минимальном и максимальном светопоглощении в ультрафиолетовой области* (рис. 1). В качестве кривых спектральной

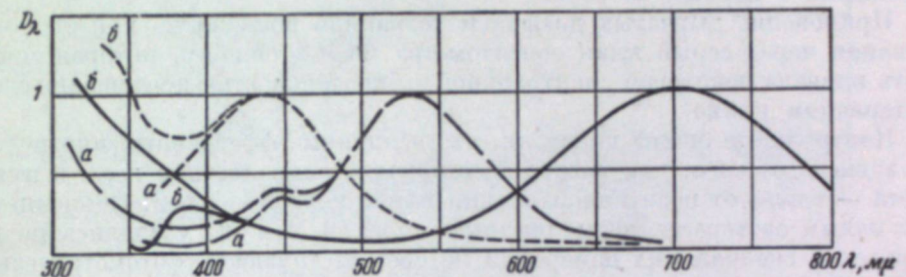


Рис. 1. Спектральные кривые поглощения красителей в образцах негативных цветных пленок с минимальным (а) и с максимальным (б) поглощением в ультрафиолетовой области.

чувствительности трех цветовоспринимающих приемников излучения использовались:

- 1) в случае оценки по отношению к человеческому глазу — новейшие данные Е. Н. Юстовой [5];
- 2) в случае оценки по отношению к позитивной или, соответственно, к негативной цветной пленке — наши спектросенситометрические данные для конкретных, использованных в данной работе пленок; эти данные близки к ранее опубликованным [6].

Экспериментальное определение эффективных плотностей цветных полей проводилось для негативных полей по отношению к позитивной цветной пленке (определялись так называемые копируемые плотности), причем использовались следующие два способа.

В первом способе позитивная цветная пленка экспонировалась в сенситометре ФСР-4 сначала в белом свете (цветовая температура 2850° К), а затем в свете того же источника, экранированного исследуемым цветным полем, находящимся в контакте с позитивной пленкой. Полученные пары сенситограмм измерялись на микроспектроденситометре в трех избранных длинах волн с целью определения поверхностных концентраций

* Оказалось, что между монохроматическими оптическими плотностями цветных полей в близкой ультрафиолетовой области и поверхностными концентрациями красителей нет строгой пропорциональности. Наблюдающиеся отклонения от линейной связи свидетельствуют о том, что в этой области спектра в поглощении принимают участие не только красители, но и другие присутствующие в слое вещества. Мы использовали в ультрафиолетовой области кривые поглощения, по форме отвечающие средним концентрациям красителей (около $c = 1$).

красителей в слоях [4]. Далее строили пары характеристических кривых $c, \lg H$ для одного и того же слоя позитивной пленки, и по смещению кривых друг относительно друга вдоль оси абсцисс определяли искомую эффективную (копировальную) плотность.

Второй способ отличался от первого техникой осуществления шкалы освещенностей. Источник света процировался на спектрально-неселективное молочное стекло при помощи симметричного конденсора, между линзами которого располагались сменные дырчатые диафрагмы [6]. Молочное стекло служило источником света с переменной силой света, но с безупречно постоянным спектральным составом. Далее располагался затвор, а затем проекционный объектив, изображавший молочное стекло в плоскость используемой позитивной пленки. Последняя экспонировалась последовательно при разных дырчатых диафрагмах, коэффициенты пропускания которых были известны. Все дальнейшее совпадало с первым способом.

Применение дырчатых диафрагм устраняло возможную при экспонировании через серый клин сенситометра ФСР-4 ошибку, которая могла быть вызвана некоторой спектральной избирательностью поглощения света материалом клина.

Контрольные опыты показали, что величины эффективных плотностей не зависят от того, как расположены измеряемые цветные поля в пучке света — вдали от позитивной пленки или в контакте с ней. Объясняется это малым светорассеянием цветных полей, в чем мы убедились по результатам специальных измерений на соответствующей фотометрической установке.

Объектами экспериментального определения копировальных плотностей являлись, с одной стороны, ряд однослойных негативных полей и их различные сочетания, а с другой стороны, три многослойных негативных цветных поля. В таблицах, содержащихся в четвертом разделе, приведены значения относительных поверхностных концентраций красителей в этих полях. Приемниками излучения служили многослойная и три однослойных позитивных пленки.

При оценке приводимых ниже результатов экспериментального определения эффективных плотностей следует учитывать, что метод цветной фотографической фотометрии менее точен, чем метод чернобелой фотографической фотометрии, где точность определения составляет в среднем $\pm 0,05$ единицы плотности.

3. Зависимость эффективных плотностей однослойных цветных полей от концентрации красителей в них

Расчетное определение характера зависимости эффективных плотностей $D_{эфф}^{(i)}$ от поверхностных концентраций красителей c в исследуемом цветном поле производилось для всех трех упоминавшихся выше случаев:

- 1) для негативных цветных полей по отношению к позитивной цветной пленке;
- 2) для позитивных цветных полей по отношению к человеческому глазу;
- 3) для позитивных цветных полей по отношению к негативной цветной пленке.

На рис. 2, 3 и 4 представлены соответствующие кривые. Во всех случаях (кроме позитивного голубого красителя по отношению к красночувствительному приемнику глаза) наиболее крутые кривые (называемые далее основными кривыми) характеризуют плотности каждого из цветных полей по отношению к приемнику, обладающему наивысшей чувстви-

тельностью в спектральной области основного поглощения красителя. Остальные шесть кривых каждого рисунка будем называть побочными кривыми.

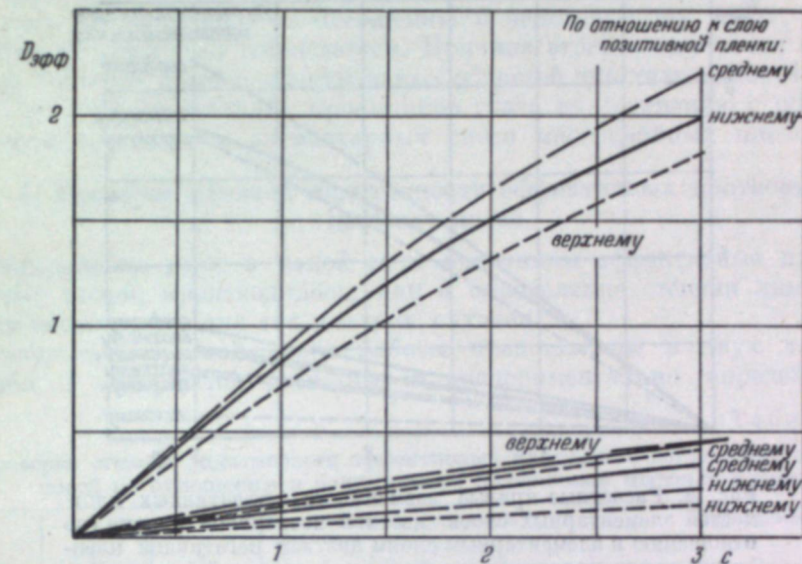


Рис. 2. Расчетные кривые зависимости эффективных плотностей элементарных слоев цветной негативной пленки (по отношению к элементарным слоям цветной позитивной пленки) от поверхностных концентраций красителей в них.

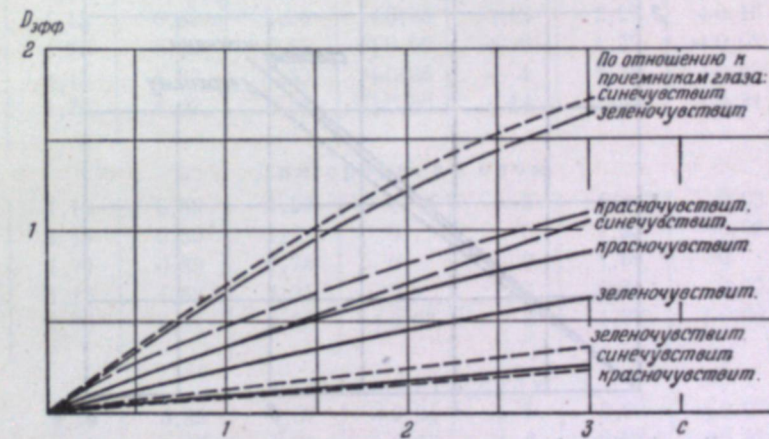


Рис. 3. Расчетные кривые зависимости эффективных плотностей элементарных слоев цветной позитивной пленки (по отношению к цветовоспринимающим приемникам человеческого глаза) от поверхностных концентраций красителей в них.

Из этих рисунков видно, что в первом и в третьем случаях побочные кривые весьма близки к прямым, а основные кривые обнаруживают заметное отклонение от линейности в области больших концентраций (свыше $c = 1,5$). Во втором же случае (визуальное наблюдение позитивных полей) заметные отклонения от линейности наблюдаются и у основных и у большинства побочных кривых.

Значительно меньшее различие между основными и побочными кривыми во втором случае по сравнению с первым и третьим объясняется значительно меньшей спектральной избирательностью светочувствительности

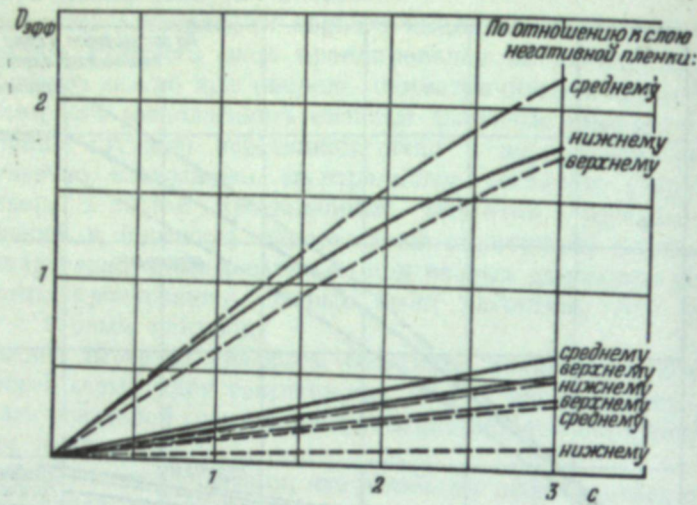


Рис. 4. Расчетные кривые зависимости эффективных плотностей элементарных слоев цветной позитивной пленки (по отношению к элементарным слоям цветной негативной пленки) от поверхностных концентраций красителей в них.

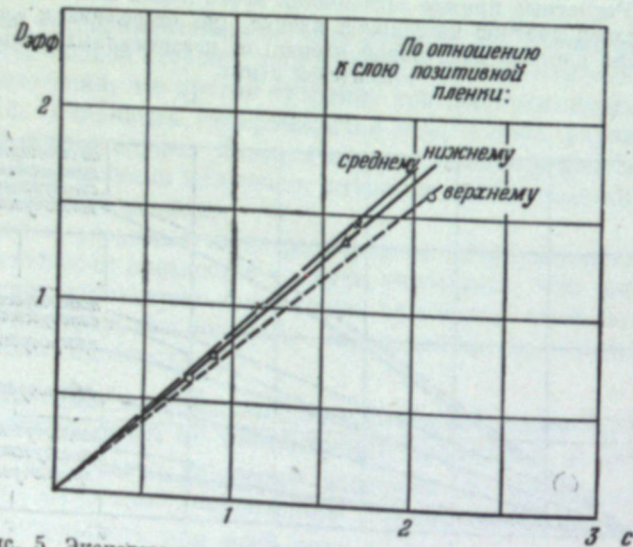


Рис. 5. Экспериментальные кривые зависимости эффективной плотности элементарных слоев цветной позитивной пленки (по отношению к элементарным слоям цветной негативной пленки) от поверхностных концентраций красителей в них.

ности приемников человеческого глаза по сравнению с позитивной и негативной цветными пленками.

Экспериментальное определение той же зависимости $D_{эфф} = f(c)$ производилось, как уже указывалось, только для первого случая: для негативных цветных полей по отношению к позитивной пленке. Результаты приведены на рис. 5, аналогичном рис. 2. Оказывается, что основные кривые в этом случае совершенно прямолинейны.

Из всех приведенных данных следует, что условие линейности функции $D_{эфф}^{(i)} = f(c)^*$ для оптических плотностей, определяемых по отношению к цветным фотографическим материалам, практически соблюдается при относительных концентрациях, не превышающих 1,5. Для плотностей же, определяемых по отношению к человеческому глазу, условие линейности вообще не соблюдается. Причина этого заключается в значительно большей ширине спектральных областей чувствительности отдельных цветовоспринимающих приемников глаза по сравнению с областями светочувствительности элементарных слоев многослойных пленок.

4. Проверка степени аддитивности эффективных плотностей цветных полей

Определение того, в какой мере аддитивны эффективные плотности цветных полей, производилось, как и определение степени линейности, двумя способами и для тех же трех случаев.

Результаты данной части работы представлены в двух таблицах. В табл. 1 содержатся расчетные и экспериментально определенные**

Таблица 1

Проверка степени аддитивности эффективных плотностей негативных цветных полей по отношению к однослойным позитивным пленкам

$c_{ж}$	$c_{п}$	$c_{г}$	Расчет по уравнению (2)			Эксперимент		
			D_{Σ}	$\Delta = D_{\Sigma} - \frac{\Delta}{\Sigma D} \cdot 100, \%$	$\frac{\Delta}{D_{\Sigma}} \cdot 100, \%$	D_{Σ}	$\Delta = D_{\Sigma} - \frac{\Delta}{\Sigma D} \cdot 100, \%$	$\frac{\Delta}{D_{\Sigma}} \cdot 100, \%$
Для верхнего слоя								
0,75	1,15	0,89	1,28	+0,05	+ 4	1,22	+0,02	+2
2,10	1,15	0,89	2,26	+0,28	+12	2,27	+0,16	+7
0,75	1,70	0,89	1,45	+0,09	+ 6	1,39	+0,08	+6
0,75	1,15	1,62	1,33	+0,06	+ 4	1,28	+0,03	+2
2,10	1,70	1,62	2,51	+0,36	+14	2,52	+0,21	+8
Для среднего слоя								
0,75	1,15	0,89	1,29	0	0	1,24	-0,03	-2
2,10	1,15	0,89	1,42	0	0	1,33	-0,06	-4
0,75	1,70	0,89	1,78	0	0	1,66	0	0
0,75	1,15	1,62	1,35	0	0	1,31	-0,02	-2
2,10	1,70	1,62	1,98	+0,03	+ 2	1,88	+0,04	+2
Для нижнего слоя								
0,75	1,15	0,89	0,87	+0,04	+ 5	0,92	+0,07	+8
2,10	1,15	0,89	0,90	+0,05	+ 6	0,93	+0,08	+9
0,75	1,70	0,89	0,94	+0,06	+ 6	0,92	+0,05	+5
0,75	1,15	1,62	1,52	+0,07	+ 5	1,57	+0,14	+9
2,10	1,70	1,62	1,62	+0,10	+ 6	1,60	+0,12	+7

* Т. е., иными словами, условие постоянства приведенного удельного показателя поглощения каждого из красителей многослойной пленки.

** Приведенные в табл. 1 экспериментальные значения $D_{эфф}$ представляют собой среднее из 4 групп определений, произведенных каждым из двух способов, описанных в п. 2—при помощи ступенчатого клина и при помощи дырчатых диафрагм. Расхождение между теми и другими определениями носят во всех случаях одинаковый характер: $D_{эфф}$ при использовании клина всегда на 5—15% выше соответствующих значений при использовании диафрагм.

значения эффективных (копировальных) плотностей негативных полей, составленных из трех однослойных полей, по отношению к отдельным слоям (однослойным образцам) позитивной пленки. При экспонировании среднего и нижнего слоев действие коротковолнового света в области собственной светочувствительности галоидного серебра устранялось плотным желтым светофильтром из материала фильтрового слоя. Значения эффективных плотностей получались двойко: а) для всей триады однослойных полей в целом (D_{Σ}) и б) суммированием значений для отдельных полей, установленных по кривым рис. 5 (ΣD).

Из таблицы следует, что почти во всех случаях значения эффективных плотностей выше ΣD , причем разница, характеризующая степень неаддитивности эффективных плотностей негативных полей, обычно не превышает 6—9%.

В табл. 2 содержатся расчетные значения эффективных плотностей D_{Σ} и ΣD позитивных полей по отношению к двум возможным приемникам — к глазу и к негативной цветной пленке.

Таблица 2

Расчетная проверка степени аддитивности эффективных плотностей позитивных цветных полей

$c_{ж}$	$c_{п}$	$c_{г}$	По отношению к глазу			По отношению к негативной цветной пленке		
			D_{Σ}	$\frac{\Delta - D_{\Sigma} - \Sigma D}{- \Sigma D}$	$\frac{\Delta}{D_{\Sigma}} \cdot 100, \%$	D_{Σ}	$\frac{\Delta - D_{\Sigma} - \Sigma D}{- \Sigma D}$	$\frac{\Delta}{D_{\Sigma}} \cdot 100, \%$
Для синечувствительного приемника								
1,0	1,0	1,0	1,34	+0,14	+10	1,01	+0,04	+ 4
1,0	1,0	2,0	1,38	+0,09	+ 6	1,21	+0,06	+ 5
1,0	2,0	1,0	1,67	+0,12	+ 7	1,12	+0,02	+ 2
2,0	1,0	1,0	1,99	+0,23	+11	1,58	+0,03	+ 2
2,0	2,0	2,0	2,56	+0,36	+14	1,92	+0,07	+ 4
2,0	3,0	3,0	3,04	+0,45	+15	—	—	—
Для зеленочувствительного приемника								
1,0	1,0	1,0	1,17	+0,11	+ 9	1,20	+0,04	+ 3
1,0	1,0	2,0	1,45	+0,18	+12	1,44	+0,07	+ 5
1,0	2,0	1,0	1,80	+0,20	+11	1,97	+0,07	+ 4
2,0	1,0	1,0	1,28	+0,10	+ 8	1,31	+0,04	+ 3
2,0	2,0	2,0	2,30	+0,38	+16	2,37	+0,14	+ 6
2,0	3,0	3,0	3,29	+0,78	+24	—	—	—
Для красочувствительного приемника								
1,0	1,0	1,0	1,10	+0,16	+14	1,06	+0,07	+ 7
1,0	1,0	2,0	1,53	+0,31	+20	1,82	+0,23	+13
1,0	2,0	1,0	1,55	+0,25	+16	1,26	+0,10	+ 8
2,0	1,0	1,0	1,18	+0,16	+14	1,09	+0,06	+ 6
2,0	2,0	2,0	2,19	+0,53	+24	2,12	+0,32	+15
2,0	3,0	3,0	3,18	+1,05	+33	—	—	—

Здесь так же, как и для негативных цветных полей, во всех случаях расчетные значения D_{Σ} выше значений ΣD , причем отклонения в случае определения $D_{\text{эфф}}$ по отношению к слоям негативной пленки в среднем не превышают 8%, а в случае определения $D_{\text{эфф}}$ по отношению к приемникам человеческого глаза оказываются примерно в два раза большими.

5. Составление приближенных линейных уравнений для спектрофотометрического определения эффективных плотностей

Из приведенных данных следует, что линейные уравнения могут лишь приближенно выражать связь между эффективными плотностями цветных полей и поверхностными концентрациями красителей в них. Однако ввиду заманчивости перспективы находить хотя бы приближенные значения эффективных плотностей цветных полей по данным спектрофотометрических измерений, используемых для установления точных значений поверхностных концентраций красителей, нами был сделан опыт составления соответствующей системы линейных уравнений для негативных цветных полей. Отметим, что для позитивных цветных полей по отношению к глазу составить соответствующие уравнения нельзя ввиду обнаруженных нами (см. п. 4) значительных отклонений от аддитивности.

С указанной выше целью мы аппроксимировали расчетные основные кривые $D_{\text{эфф}} = f(c)$ прямыми, проходящими через начало координат и через точки с координатой $c = 1,00$. В результате были получены следующие уравнения:

для верхнего слоя

$$\begin{aligned} \text{а) } D_{\text{эфф}}^{\text{в}} &= 0,72 c_{ж} + 0,18 c_{п} + 0,17 c_{г} \\ \text{б) } D_{\text{эфф}}^{\text{в}} &= 0,76 c_{ж} + 0,28 c_{п} + 0,20 c_{г} \end{aligned}$$

для среднего слоя

$$D_{\text{эфф}}^{\text{с}} = 0,15 c_{ж} + 0,91 c_{п} + 0,11 c_{г} \quad (3)$$

для нижнего слоя

$$D_{\text{эфф}}^{\text{н}} = 0,05 c_{ж} + 0,08 c_{п} + 0,85 c_{г}$$

Здесь значения $D_{\text{эфф}}^{\text{в}}$ приведены для крайних случаев минимального (а) и максимального (б) ультрафиолетового поглощения красителей (см. рис. 1).

Пользуясь предложенными ранее [4,7] линейными уравнениями, связывающими монохроматические оптические плотности в избранных длинах волн 440, 530 и 690 мμ с относительными поверхностными концентрациями красителей, мы получили следующие приближенные линейные уравнения:

$$\begin{aligned} \text{а) } D_{\text{эфф}}^{\text{в}} &= 0,72 D_{440} + 0,06 D_{530} + 0,08 D_{690} \\ \text{б) } D_{\text{эфф}}^{\text{в}} &= 0,75 D_{440} + 0,03 D_{530} + 0,10 D_{690} \\ D_{\text{эфф}}^{\text{с}} &= -0,01 D_{440} + 0,90 D_{530} + 0,03 D_{690} \\ D_{\text{эфф}}^{\text{н}} &= +0,03 D_{530} + 0,85 D_{690} \end{aligned} \quad (4)$$

Для фотографически серых и близких к серым полей, т. е. при условии, что $D_{эфф}^b \approx D_{эфф}^c = D_{эфф}^n$, эти соотношения упрощаются, приобретая следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{а) } D_{эфф}^b &= 0,74 D_{440} \\ \text{б) } D_{эфф}^c &= 0,88 D_{440} \\ D_{эфф}^c &= 0,92 D_{530} \\ D_{эфф}^n &= 0,88 D_{690} \end{aligned} \quad (5)$$

Степень правильности приведенных выше уравнений (3) проверялась сопоставлением расчетных значений эффективных плотностей D_p со значениями D_a , установленными экспериментально, для большого числа цветных полей по отношению как к однослойным, так и к многослойным пленкам. Табл. 3 содержит некоторые из данных для триад однослойных цветных полей по отношению к однослойным же пленкам, а табл. 4 — соответствующие данные для трехслойных цветных полей по отношению к многослойной пленке.

В той же табл. 4 приведены расчетные значения $D_{эфф}$, вычисленные по интегральным уравнениям (2), позволяющие судить о том, что даже при таком расчете расхождения между экспериментальными и расчетными данными могут достигать 0,2 единицы плотности.

Таблица 3

Сопоставление эффективных плотностей триад однослойных негативных цветных полей, рассчитанных по линейным уравнениям (3,б) и экспериментально установленных по отношению к однослойным позитивным пленкам

$\epsilon_{ж}$	$\epsilon_{п}$	$\epsilon_{г}$	$D_{эфф}$		$\Delta D = D_a - D_p$	$\frac{\Delta D}{D_a} \cdot 100, \%$
			эксперимент	по линейным уравнениям (3,б)		
Для верхнего слоя						
0,75	1,15	0,89	1,22	1,07	+0,15	+12
2,10	1,15	0,89	2,27	2,10	+0,17	+7
0,75	1,70	0,89	1,39	1,23	+0,16	+12
0,75	1,15	1,62	1,28	1,21	+0,07	+5
2,10	1,70	1,62	2,52	2,40	+0,12	+5
Для среднего слоя						
0,75	1,15	0,89	1,24	1,26	-0,02	-2
2,10	1,15	0,89	1,33	1,46	-0,13	-10
0,75	1,70	0,89	1,66	1,76	-0,10	-6
0,75	1,15	1,62	1,31	1,34	-0,03	-2
2,10	1,70	1,62	1,88	2,04	-0,16	-9
Для нижнего слоя						
0,75	1,15	0,89	0,92	0,89	+0,03	+3
2,10	1,15	0,89	0,93	0,95	-0,02	-2
0,75	1,70	0,89	0,92	0,94	-0,02	-2
0,75	1,15	1,62	1,57	1,51	-0,06	-4
2,10	1,70	1,62	1,60	1,52	+0,08	+5

Таблица 4

Сопоставление эффективных плотностей цветных негативных полей, рассчитанных по интегральным уравнениям (2) и по линейным уравнениям (3,б) и экспериментально установленных по отношению к многослойной позитивной пленке

$\epsilon_{ж}$	$\epsilon_{п}$	$\epsilon_{г}$	$D_{эфф}$			По интегральным уравнениям (2)		По линейным уравнениям (3,б)	
			эксперимент	по уравнению (2)	по уравнению (3,б)	$\Delta D = D_a - D_p$	$\frac{\Delta D}{D_a} \cdot 100, \%$	$\Delta D = D_a - D_p$	$\frac{\Delta D}{D_a} \cdot 100, \%$
Для верхнего слоя									
0,63	0,62	1,32	1,02	1,01	0,92	+0,01	+1	+0,10	+10
1,20	1,17	1,45	1,69	1,67	1,53	+0,02	+1	+0,16	+9
1,52	1,51	1,40	2,25	2,02	1,87	+0,23	+10	+0,38	+17
Для среднего слоя									
0,63	0,62	1,32	0,90	0,81	0,80	+0,09	+10	+0,10	+11
1,20	1,17	1,45	1,38	1,38	1,40	0	0	-0,02	-1
1,52	1,51	1,40	1,81	1,69	1,75	+0,12	+6	+0,06	+3
Для нижнего слоя									
0,63	0,62	1,32	1,32	1,20	1,20	+0,12	+9	+0,12	+9
1,20	1,17	1,45	1,45	1,38	1,38	+0,07	+5	+0,07	+5
1,52	1,51	1,40	1,56	1,33	1,39	+0,23	+13	+0,17	+11

6. Об эквивалентно-серых плотностях как мере поверхностных концентраций красителей в цветном поле

Достоинства обоих перечисленных выше принципов оценки цветных полей в известной мере объединяет система эквивалентно-серых плотностей. Эквивалентно-серая плотность есть оптическая плотность образованного тремя красителями многослойной пленки серого поля, определенная для заданных источника и приемника излучения и служащая для численной характеристики каждого из элементарных слоев указанной пленки. Такое представление, первоначально введенное Геймером и Зундгофом [8] для характеристики позитивного цветного изображения, впоследствии было распространено Н. Д. Ньюбергом и Г. С. Барановым [9] на негативные цветные изображения с соответствующей дифференциацией понятий визуальной эквивалентно-серой плотности (ВЭСП) и фотографической эквивалентно-серой плотности (ФЭСП). Можно дать следующее определение эквивалентно-серой плотности: это есть мера поверхностных концентраций красителей в многослойной пленке, при которой за единичные приняты такие поверхностные концентрации триады красителей, которые в сумме (в условиях многослойной пленки) дают серое для заданных условий использования поле с оптической плотностью единица. Такое определение предполагает существование строгой линейной связи между триадой поверхностных концентраций красителей

в сером поле и равными друг другу эффективными плотностями последнего.

Для использования данной системы оценок цветных полей необходимо, во-первых, удостовериться в существовании указанной выше линейной связи во всем практически используемом диапазоне поверхностных концентраций и, во-вторых, выяснить, каков характер связи между поверхностными концентрациями красителей и эффективными плотностями полей, не являющихся

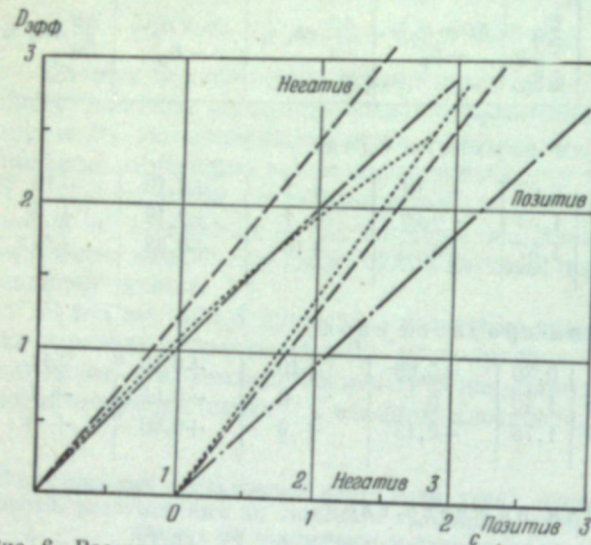


Рис. 6. Взаимосвязанные кривые, определяющие соотношение поверхностных концентраций трех красителей, образующих серые поля: позитива по отношению к приемникам глаза и негатива по отношению к слоям позитивной пленки:

..... для синечувствительного приемника;
 ————— для зеленочувствительного приемника;
 - - - - - для красночувствительного приемника.

В соответствии с данным выше определением эквивалентно-серой плотности введем новую систему единиц поверхностных концентраций красителей. За единичные примем поверхностные концентрации, необходимые для получения в заданных условиях серого поля с оптической плотностью 1,00 ($D'_{эфф} = D''_{эфф} = D'''_{эфф} = 1$). В таком случае концентрации в новой системе единиц, которые мы будем называть и приведенными к серому, будут следующими: $c'_{ж}$, $c'_{п}$ и $c'_{г}$, будут следующим образом связаны с системой единиц относительных поверхностных концентраций, применявшейся нами до сих пор [4,7] и основывавшейся на спектрофотометрическом критерии ($c = 1$ при $D_{\lambda_{\max}} = 1$ однослойной пленки).

Поскольку визуально- и фотографически-серые поля на многослойных пленках не являются спектрально неизбирательными, их эффективные плотности должны зависеть от спектрального состава применяемого излучения; соответственно должны изменяться и системы единиц концентраций.

Табл. 5 содержит расчетные данные, характеризующие это влияние в практически используемом диапазоне цветовых температур для пленки с минимальным ультрафиолетовым поглощением.

* По кривым *a* рис. 1.

Таблица 5

Соотношение между единицами относительных поверхностных концентраций красителей c и c' при разных цветовых температурах (поглощение красителей — кривые *a* рис. 1)

		Температура, °К			
		2400	2850	3200	4800° К (колориметрический источник В)
Негативные поля . .	$\frac{c'_{ж}}{c_{ж}}$	1,15	1,08	1,02	—
	$\frac{c'_{п}}{c_{п}}$	1,22	1,23	1,25	—
	$\frac{c'_{г}}{c_{г}}$	0,99	1,00	1,00	—
Позитивные поля . .	$\frac{c'_{ж}}{c_{ж}}$	1,37	1,37	—	1,39
	$\frac{c'_{п}}{c_{п}}$	1,26	1,28	—	1,28
	$\frac{c'_{г}}{c_{г}}$	0,93	0,92	—	0,92

Из таблицы видно, что у негативных цветных полей система единиц приведенных к серому концентраций довольно сильно зависит от цветовой температуры источника, у позитивных же полей такая зависимость почти отсутствует. Это различие обусловлено разным характером взаимного расположения в спектре зон светопоглощения красителей и светочувствительности приемников.

В случае негативных полей, которые могут обладать различным светопоглощением в ультрафиолетовой области (см. рис. 1) и оцениваться по отношению к позитивной пленке, чувствительной, в отличие от глаза, и к ультрафиолетовым лучам, система единиц концентраций зависит также от уровня ультрафиолетового поглощения.

В результате могут быть приняты в качестве основных следующие системы единиц:

для негативных полей (ФЭСИ) при $T_{ц} = 2850^{\circ}\text{К}$

а) при минимальном ультрафиолетовом поглощении

$$c'_{ж} = 1,08 c_{ж}; \quad c'_{п} = 1,23 c_{п}; \quad c'_{г} = 1,00 c_{г} \quad (6a)$$

б) при максимальном ультрафиолетовом поглощении

$$c'_{ж} = 1,39 c_{ж}; \quad c'_{п} = 1,18 c_{п}; \quad c'_{г} = 0,95 c_{г} \quad (6b)$$

для позитивных полей (ВЭСИ) в диапазоне $T_{ц} = 2400 - 4800^{\circ}\text{К}$

$$c'_{ж} = 1,37 c_{ж}; \quad c'_{п} = 1,28 c_{п}; \quad c'_{г} = 0,92 c_{г} \quad (7)$$

Соответственно описанные ранее [4,7] системы линейных уравнений для вычисления поверхностных концентраций по спектрофотометрическим данным приобретают следующий вид:

для негативных полей

система а

$$c'_{ж} = 1,14 D_{440} - 0,36 D_{530} - 0,12 D_{690} \quad (8a)$$

$$c'_{п} = -0,22 D_{440} + 1,29 D_{530} - 0,09 D_{690}$$

$$c'_{г} = -0,04 D_{440} - 0,04 D_{530} + 1,01 D_{690}$$

система б

$$c'_{ж} = 1,47 D_{440} - 0,46 D_{530} - 0,15 D_{690}$$

$$c'_{п} = -0,21 D_{440} + 1,24 D_{530} - 0,08 D_{690}$$

$$c'_{г} = -0,04 D_{440} - 0,04 D_{530} + 0,96 D_{690} \quad (8б)$$

для позитивных полей

$$c'_{ж} = 1,48 D_{440} - 0,49 D_{530} - 0,06 D_{670}$$

$$c'_{п} = -0,26 D_{440} + 1,39 D_{530} - 0,17 D_{670}$$

$$c'_{г} = -0,03 D_{440} - 0,07 D_{530} + 0,94 D_{670} \quad (9)$$

На рис. 7 представлены кривые рис. 6 во вновь предложенной системе единиц, приведенных к серому поверхностным концентрациям красителей. Из этого рисунка видно, что если принять в качестве допустимых отклоне-

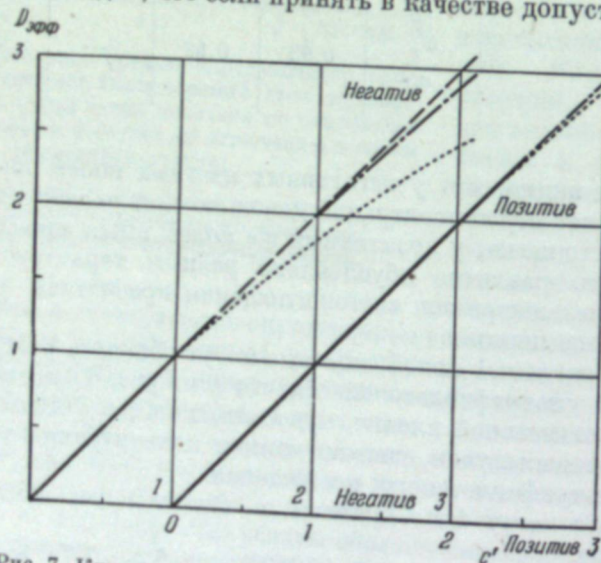


Рис. 7. Кривые рис. 6 в измененной системе координат: поверхностные концентрации выражены в новой системе единиц, приведенной к серому.

ний от серого величины $\Delta D_{эфф} = 0,05$, то такая система оценок оказывается удовлетворительной для негативных полей (ФЭСП) до $c' = 1,5$, а для позитивных полей (ВЭСП) до $c' = 3,2 - 3,5$ *, что охватывает, в частности, почти весь практически используемый в кинематографии диапазон концентраций.

* Этот результат для позитивных полей согласуется с результатами колориметрических расчетов Гельмига [10].

Возникает вопрос, в какой мере эквивалентно-серые плотности, в известных границах в равной степени точно оценивающие как поверхностные концентрации красителей, так и эффективные плотности серых полей, могут быть использованы для характеристики эффективных плотностей не серых (окрашенных) полей? С целью выяснения этого вопроса были произведены расчеты эффективных плотностей ряда цветных полей, в которых количество двух красителей оставалось неизменным и соответствующим серому полю той или иной плотности ($D_{эфф} = 0; 0,5; 2,0$ и $3,0$), а концентрация третьего красителя менялась в широких пределах. На рис. 8 и 9 приведены результаты некоторых из произведенных расчетов, а именно когда переменной являлась концентрация пурпурного красителя, соответственно для позитивных и негативных цветных полей. Здесь кривые 1 представляют собой те же кривые серых полей, которые были уже приведены на рис. 7. Кривые 3 аналогичны кривым позитивных (см. рис. 3) и негативных (см. рис. 2) цветных полей, содержащих один лишь пурпурный краситель. От указанных выше кривых они отличаются лишь другой системой единиц концентрации (c' вместо c). Эти кривые 3 характеризуют изменение $D_{эфф}$ для всех трех приемников излучения при изменении концентрации пурпурного красителя, начиная с серого поля $D_{эфф} = 0$ (полное отсутствие красителей). Соответственно кривые 2 характеризуют аналогичные изменения $D_{эфф}$ при изменении концентрации пурпурного красителя, исходя из серого поля $D_{эфф} = 2,0$. Таким образом, кривые 1 отвечают серым полям, кривые 3 — насыщенным по цвету однокрасочным полям, а кривые 2 — несерым трехкрасочным полям переменной степени насыщенности по цвету.

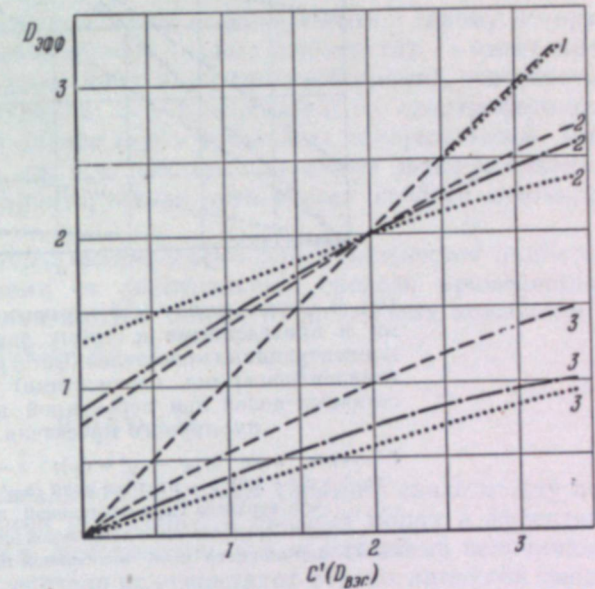


Рис. 8. Связь между эффективными плотностями и приведенными к серому поверхностными концентрациями красителей (визуальными эквивалентно-серыми плотностями) позитивных полей при переменной концентрации пурпурного красителя 1 — серые поля ($c'_{ж} = c'_{п} = c'_{г}$); 2 — цветные поля ($c'_{ж} = c'_{г} = 2,0$); 3 — цветные поля ($c'_{ж} = c'_{г} = 0$):
..... для синечувствительного приемника глаза;
— для зеленочувствительного приемника глаза;
- - - для красочувствительного приемника глаза.

Из этих кривых (равно как и из аналогичных кривых для остальных двух красителей, которые мы здесь не приводим) видно, что как в случае позитивных, так и, в особенности, негативных полей, переход к несерым полям сразу лишает понятие эквивалентно-серой плотности (приведенной к серому поверхностной концентрации) его существеннейшего атрибута — способности непосредственно характеризовать эффективную плотность цветного поля.

Приводимые на рис. 10 экспериментальные данные наглядно иллюстрируют указанное положение. Здесь показаны попарно характеристические

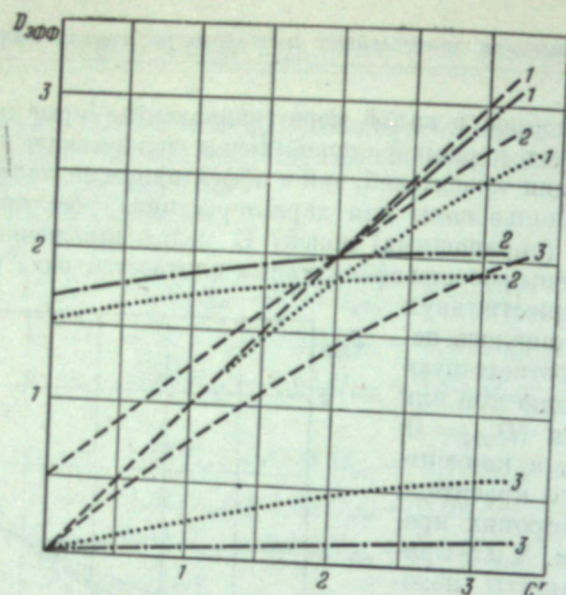


Рис. 9. Связь между эффективными плотностями и приведенными к серому поверхностными концентрациями красителей (фотографически эквивалентно-серыми плотностями) в системе негативных полей при переменной концентрации пурпурного красителя.

1 — серое поле ($c'_m = c'_p = c'_r$); 2 — цветные поля ($c'_m = c'_p = 2, 0$); 3 — цветные поля ($c'_m = c'_r = 0, c'_p = 2$).
 для верхнего слоя позитивной пленки;
 — для среднего слоя позитивной пленки;
 - - - для нижнего слоя позитивной пленки.

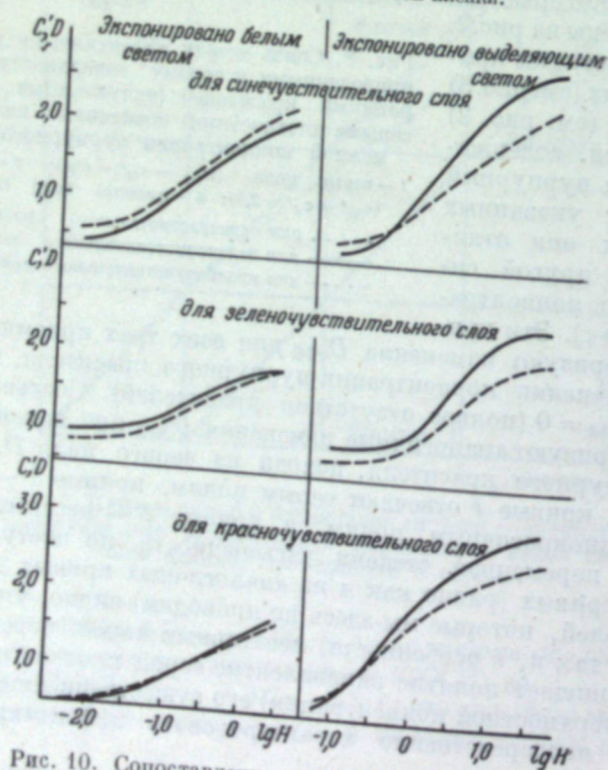


Рис. 10. Сопоставление характеристических кривых негативной цветной пленки, выраженных в двух системах координат, при экспонировании белым (слева) и выделяющим светом: — c' ; - - - $D_{эфф}$.

кривые многослойной негативной пленки, выраженные в координатах c' , lgH и, соответственно, $D_{эфф}$, lgH . Слева расположены кривые для случая экспонирования пленки белым светом (образование близких к серому полей), а справа — для случая экспонирования выделяющим светом (образование однокрасочных насыщенных по цвету полей). Оказывается, что левые кривые очень мало различаются между собой, а правые кривые расходятся довольно сильно.

Таким образом, оценка цветных полей в приведенных к серому поверхностных концентрациях — эквивалентно-серых плотностях — имеет преимущества перед ранее предложенной нами системой единиц относительных поверхностных концентраций, основывающейся на спектрофотометрическом критерии, лишь в случае серых и близких к серым полей. Вне этих границ эти величины ни в какой мере не могут непосредственно служить для численной характеристики оптических свойств цветного поля.

Общим недостатком системы эквивалентно-серых плотностей является зависимость исходных единиц от спектральных свойств применяемых источника и приемника излучения, а также от небольших колебаний в светопоглощении самих красителей.

ВЫВОДЫ

1. Расчетно и экспериментально исследован характер связи между поверхностными концентрациями красителей в цветных полях и эффективными плотностями последних. Установлено, что между этими величинами для каждого отдельного красителя не существует строго линейной связи и что эффективные плотности трех слоев многослойной пленки не вполне аддитивны. Таким образом, не может быть реализован точный способ простого (через систему линейных уравнений) перехода от одной системы оценки цветных полей к другой.

2. Предложена система линейных уравнений для приближенного вычисления эффективных плотностей: а) по поверхностным концентрациям красителей и б) непосредственно по спектрофотометрическим данным, служащим для точного определения поверхностных концентраций красителей.

3. Поскольку эффективные плотности цветных полей по отношению к элементарным слоям многослойного материала определяются не только собственными свойствами цветного поля, но и свойствами воспринимающего материала, величина эффективной плотности одного и того же поля может в известных границах колебаться в зависимости от индивидуальных свойств этого материала — от небольших колебаний спектрального распределения светочувствительности, от действия взаимного влияния слоев при цветном проявлении, наконец, от некоторого несоблюдения аддитивности фотографического действия света [11]. Для учета этих факторов необходимо подробное исследование каждого отдельного образца воспринимающего материала, что практически едва ли возможно. Поэтому эффективные плотности могут быть определены лишь приближенно.

4. Проанализированы возможности, заложенные в способе оценки цветных полей эквивалентно-серыми плотностями. Показано, что эти плотности, представляющие собой особую (приведенную к серому) систему единиц поверхностных концентраций, имеют преимущество перед всякой другой системой оценки поверхностных концентраций лишь для серых и близких к серым полей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Ньюберг. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 134.
2. А. А. Гершун. Фотометрическая терминология. Справочник по осветительной технике. ОНТИ, 1935, стр. 537.
3. Н. Д. Ньюберг, Г. С. Баранов, Н. С. Овечкис. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 72.
4. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха, Т. М. Левенберг. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 85.
5. Е. Н. Юстова. ДАН СССР, 1950, 74, 1069.
6. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха, О. М. Пономаренко. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 105.
7. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха, Т. М. Левенберг. ДАН СССР, 1951, 79, 72.
8. G. Neumer, D. Sundhoff. Wiss. Veröff. Agfa, 1937, 5, 62.
9. Г. С. Баранов. Основы сенситометрии многослойных цветофотографических материалов. Сб. Цветная кинематография, 1955, стр. 64.
10. E. Hellmig. Wiss. Veröff. Agfa, 1951, 7, 116.
11. Ю. Н. Гороховский, И. Н. Конюшкова. ДАН СССР, 1955, 101, 469.

Г. Н. РАУТИАН, И. В. ЛОБАНОВА, И. И. СПЕРАНСКАЯ
**Пороги цветоразличения в концентрационном
 выражении для изображений на цветной
 позитивной пленке**

Данная работа имела целью исследование цветоразличения в условиях статического просмотра цветных полей на многослойной цветной позитивной пленке, причем пороги цветоразличения определялись в концентрационном выражении для каждого из трех красителей пленки отдельно. Этим самым устанавливался минимальный размер практически допустимых отклонений поверхностной концентрации того или другого красителя, определяемых остротой цветоразличения наблюдателя. Условия наблюдения отвечали, по возможности, практической обстановке просмотра крупномасштабных изображений.

Имеющиеся в литературе данные указывают, что острота цветоразличения зависит в известной мере от яркостного уровня в поле зрения [1], угловых размеров последнего [2] и от свойств фона, окружающего поле внимания — яркостных и цветовых соотношений, имеющих здесь место, и пестроты фона. Сюда надо также добавить, как существенный момент, влияние цветовой адаптации глаза [3].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Соответственно сказанному были выбраны условия экспериментов. Для наблюдаемого объекта («поле непосредственного внимания») был выбран угловой размер в $1,7^\circ$, как некоторый компромисс между фактическими средними размерами рассматриваемых на пленке участков и техническими возможностями осуществления подобного участка при помощи кубика Льюмера. Для размеров всего наблюдаемого поля (фона) было выбрано значение 10° , исходя из того, что дальнейшее увеличение размеров вплоть до границ зрения очень мало влияет на остроту цветоразличения [2]. Так, из наших наблюдений [4] вытекает, что изменение размеров поля зрения с 4 до 65° увеличивает цветоразличение не более, чем в $1,5$ — 2 раза. В то же время оказывается [2], что увеличение поля зрения от 2 до 10° приводит к более чем трехкратному снижению порогов цветоразличения.

От введения сильных цветовых и яркостных различий между фоном и центральным полем можно было отказаться. Наше недавнее исследование вопроса [4] показало, что цветоразличение является весьма устойчивой функцией, имеющей оптимум в условиях одноцветности и равносветлости фона и центрального поля. При наиболее контрастном сочетании, когда фон, простиравшийся до 65° , был значительно (в 5 — 10 раз)

треугольник колориметра. Для работы с цветами, лежащими вне треугольника K_0 , Z_0 , C_0 , применялась видоизмененная установка, представленная на рис. 2а. Белый экран Э колориметра устранялся и кубик Люмера К освещался через образовавшееся отверстие светом, отражаемым от другого (наружного) белого экрана Э' и проходившим через вспомогательные светофильтры $f-f'$, содержавшие те же три красителя, что и рабочие клинья $q-q'$. Измерение цвета окружения, полученного этим путем, производилось обычным приемом разбавления измеряемого цвета.

Наблюдения проводились следующим образом. Три пары клиньев устанавливались на те или другие выбранные заранее деления, а затем цвет фона подравнивался вращением рукояток колориметра к заданному расположению клиньев цвету центрального поля.

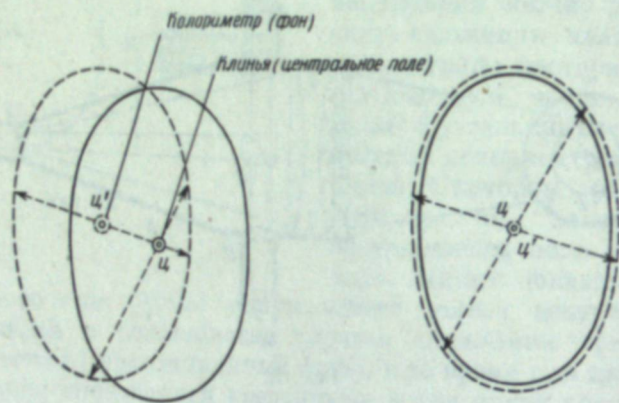


Рис. 3.

Такая подгонка цветового равенства могла, естественно, осуществляться лишь в пороговых пределах глаза, внутри порогового эллипсоида. Между тем далее требовалось определить передвижения той или другой пары клиньев тот же порог около того же цвета. Это является, несомненно, некоторым противоречием.

Однако такое затруднение можно преодолеть, добиваясь неоднократно повторными установками полей колориметра на равенство, чтобы получались достаточно симметричные пороговые отсчеты по клиньям в одну и в другую сторону от равенства. На рис. 3 поясняется смысл такого приема. Слева представлен случай, когда заданный в центральном поле цвет Ц не является совершенно точно воспроизведенным на окружающем фоне Ц' и дает только кажущееся равенство (в пределах порогового эллипса). Из рисунка непосредственно видно, что воспринимаемые теперь при передвижениях двух клиньев минимальные пороговые отличия цвета Ц от Ц' не будут симметричны по величине по разные стороны от центральной точки Ц. Их определяет контур порогового эллипса вокруг цвета Ц' фона.

Наоборот, на правой фигуре видно, что полное совпадение цвета фона и центрального поля проявится симметрией порогов по ту и другую сторону от равенства.

В качестве критерия порогового различия было принято неотчетливое еще видение контуров центрального пятна, уже выделяющегося на окружающем фоне.

Такие определения порога производились по пять раз, а всего, следовательно, 10 раз на каждой паре клиньев, т. е. по каждому красителю.

Приводимые ниже данные получены одним наблюдателем с вполне нормальным цветным зрением и средней остротой цветоразличения. Наблюдатель выполнил в общем три разновременных серии таких определений. Таким образом, данные в приводимой ниже табл. 1 получены усреднением

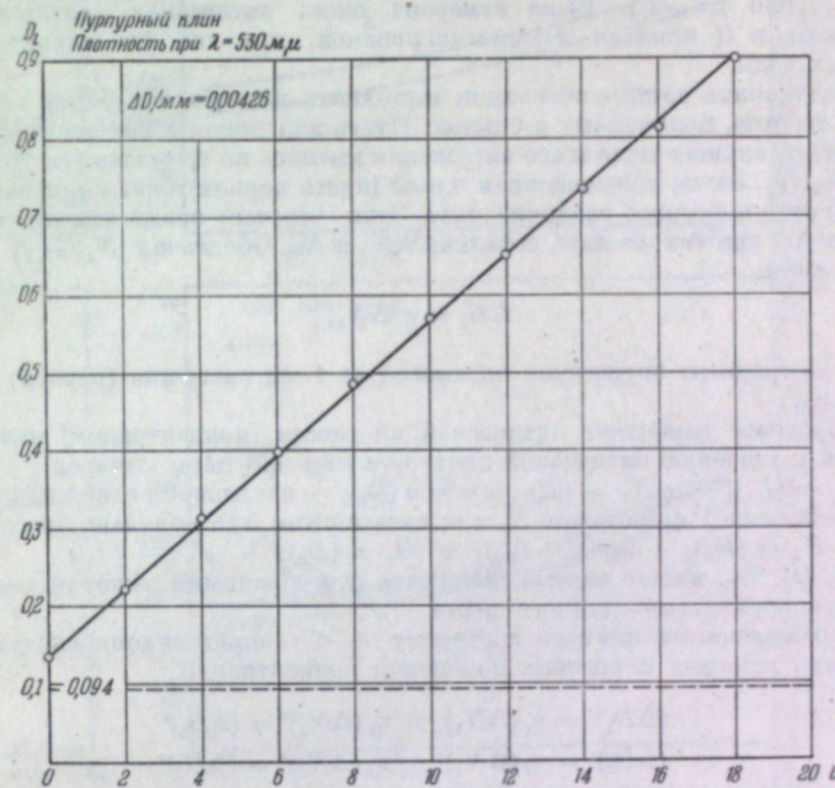


Рис. 4.

из 30 наблюдений по каждому порогу, а на каждый выбранный цвет приходится, сообразно числу красителей, по 90 определений.

Градуировка каждой пары цветных клиньев производилась на объективном спектрофотометре СФ-2 (с двойной монохроматизацией света) с применением селеново-кадмиевого и сернистосеребряного фотоэлементов. Первый из них служил для градуировки желтых и пурпурных клиньев при длинах волн соответственно 440 и 530 мμ, а второй — для синезеленого клина при длине волны 670 мμ.

Как это принято теперь в сенситометрии цветной пленки [5], мерой относительной поверхностной концентрации красителя считается численное значение оптической плотности в максимуме ее для видимой области спектра. Этот максимум приходится для трех красителей на указанные выше длины волн. Среднее по клину значение градиента плотности (на 1 мм) получилось для пары желтых клиньев — 0,00415; для пурпурной пары — 0,00426 и для зелено-синей пары — 0,00355. Каждая пара клиньев при максимальном смещении ее на 180—190 мм дает оптическую плотность в максимуме около 0,9—1,0, как это видно из рис. 4, на котором для примера приводятся результаты градуировки пурпурной пары. Чтобы

получать еще большие оптические плотности (концентрации), имелись «надставные» светофильтры с теми же красителями. Для них были получены следующие значения оптической плотности D : для двух желтых — $(D_{ж})_1 = 0,668$, $(D_{ж})_2 = 0,777$; для пурпурных — $(D_{п})_1 = 0,69_5$, $(D_{п})_2 = 0,762$; для зелено-синих $(D_{зс})_1 = 0,63_5$, $(D_{зс})_2 = 0,678$. Таким образом, как верхний предел можно было иметь оптические плотности (концентрации) около 1,8—2,1. Была измерена также оптическая плотность d_0 , вносимая в D клиньев стеклом-подложкой, при тех же характерных длинах волн.

Полученные данные позволяли выполнить полную обработку первичных отсчетов, полученных в опытах. Пусть для момента исходного равенства центрального поля и его окружения имелись по трем шкалам отсчеты: N_1, N_2, N_3 . Затем перемещением одной (пусть первой) пары клиньев было достигнуто пороговое различие цвета. Этому отвечает новый изменившийся отсчет N'_1 при тех же двух остальных N_2 и N_3 . Обозначая $N'_1 - N$ через ΔN_1 , имеем

$$\Delta D_1 = \eta \cdot \Delta N_1,$$

где η — градиент оптической плотности на 1 мм смещения (первой) пары клиньев.

Пороговое изменение оптической плотности (концентрации) надо отнести к значению оптической плотности (первой) пары клиньев

$D_1 = (D_0)_1 + \eta_1 N_1 - (d_0)_1$, причем $(D_0)_1$ — начальная оптическая плотность клиньев 1 при отсчете $N_1 = 0$; вместе с тем ΔD_1 получено при значениях $D_2 = (D_0)_2 + \eta_2 N_2 - (d_0)_2$ и $D_3 = (D_0)_3 + \eta_3 N_3 - (d_0)_3$.

D_1, D_2, D_3 , вместе взятые, являются своеобразными «координатными» данного цвета.

Перемещениями клиньев в сторону + и — определяются следующие значения искомым пороговых изменений концентраций:

$$(\Delta D_1)' = \eta_1 (\Delta N_1)' \quad \eta_1 (\Delta N_1)'' = (\Delta D_1)''$$

$$(\Delta D_2)' = \eta_2 (\Delta N_2)' \quad \eta_2 (\Delta N_2)'' = (\Delta D_2)''$$

$$(\Delta D_3)' = \eta_3 (\Delta N_3)' \quad \eta_3 (\Delta N_3)'' = (\Delta D_3)''$$

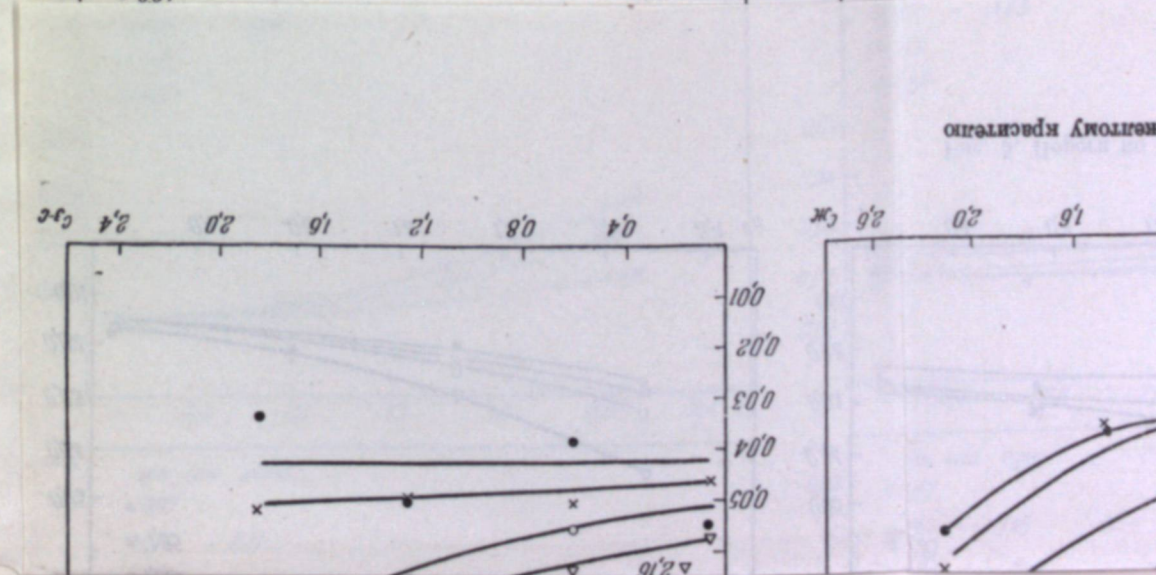
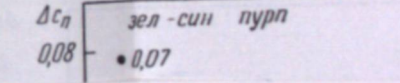
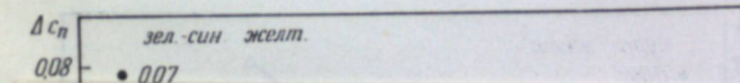
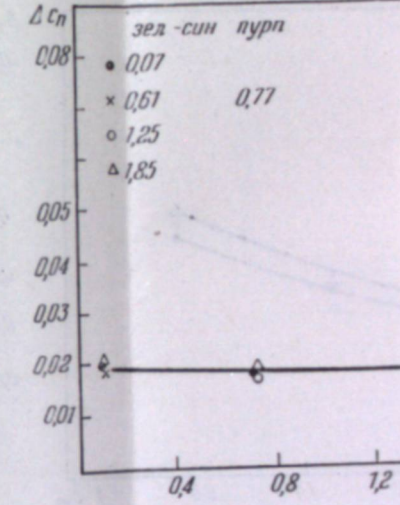
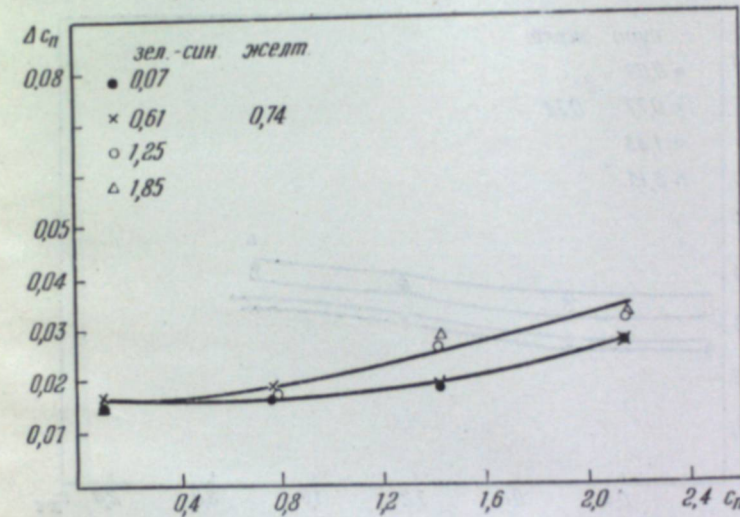
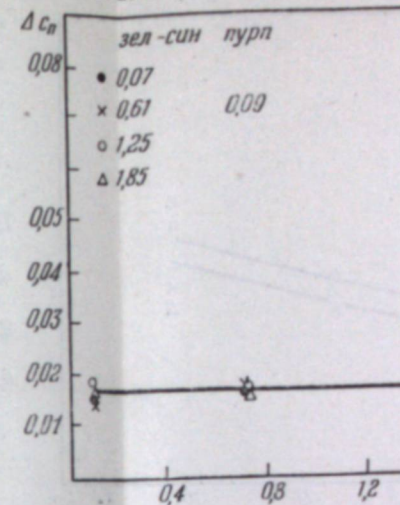
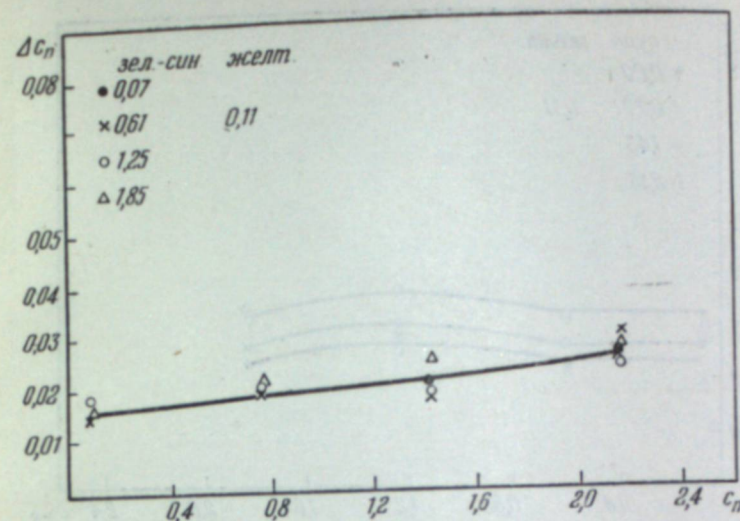
На рис. 5, 6 и 7 дается графическое изображение результатов, полученных при одной и той же исходной яркости белого экрана Б, равной $V_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ сб (~ 1000 лк на белом), которую можно считать оптимальной для просмотра изображений на фотоплёнке. Экран Б освещался источником В с цветовой температурой 4800°K .

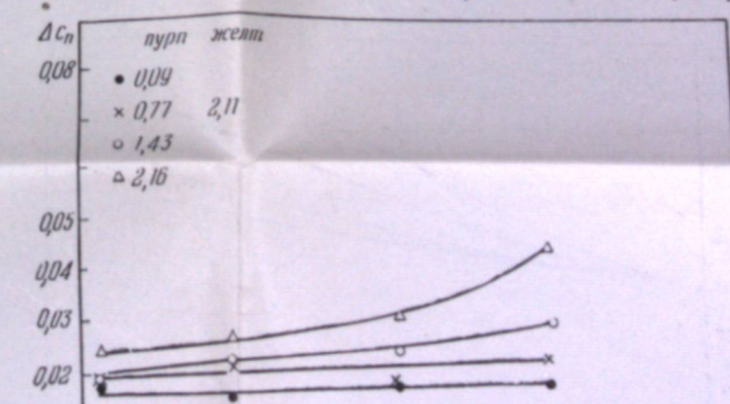
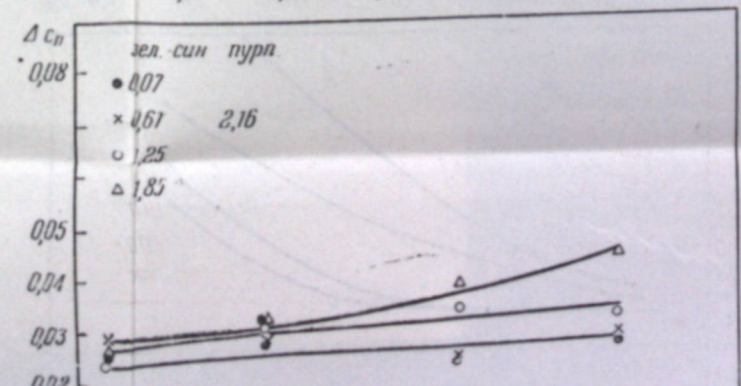
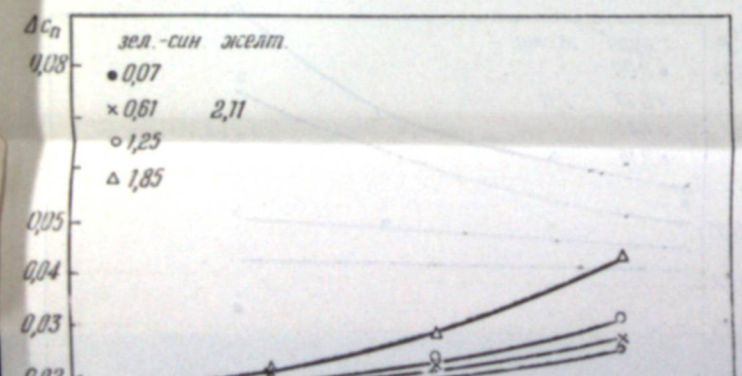
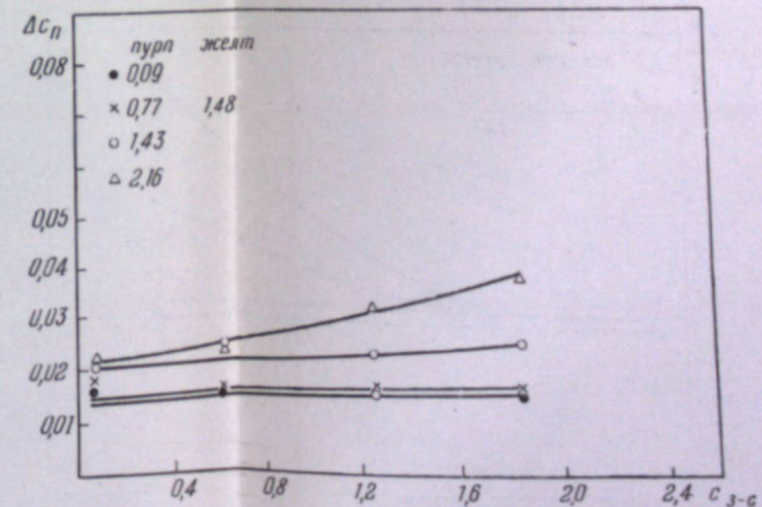
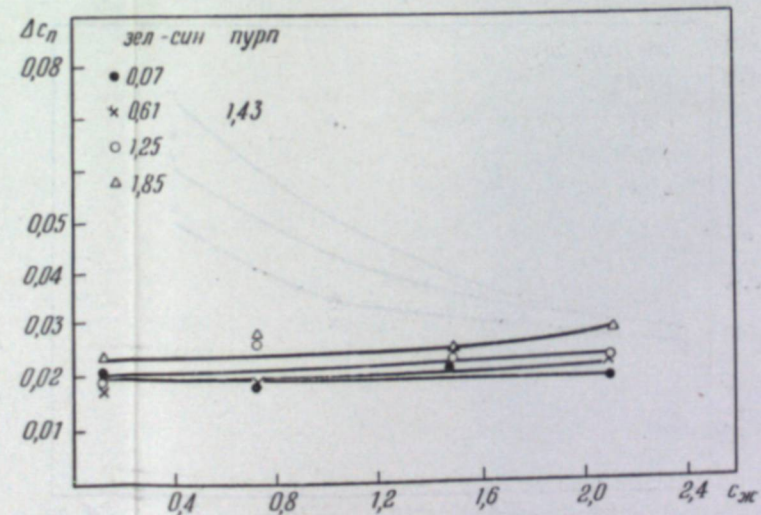
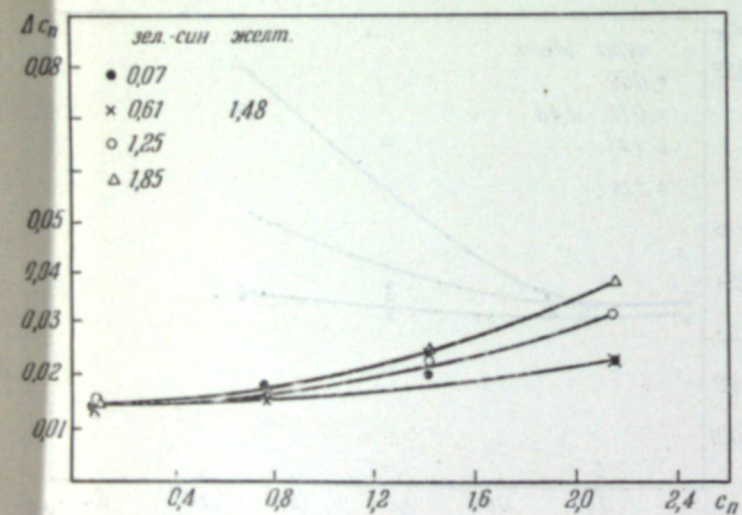
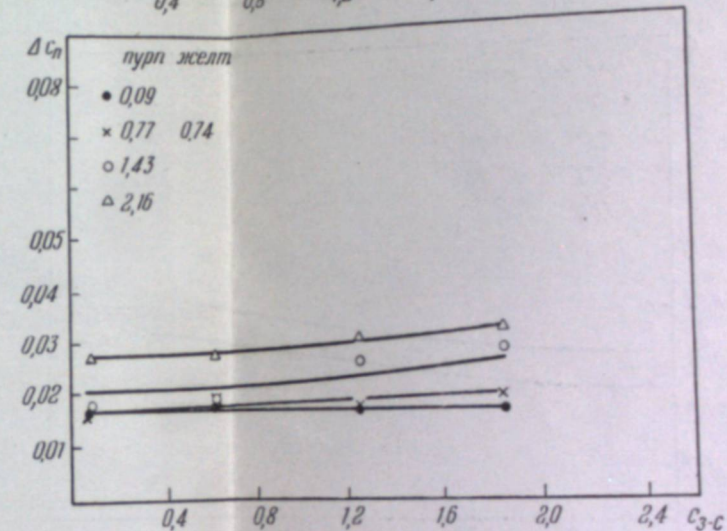
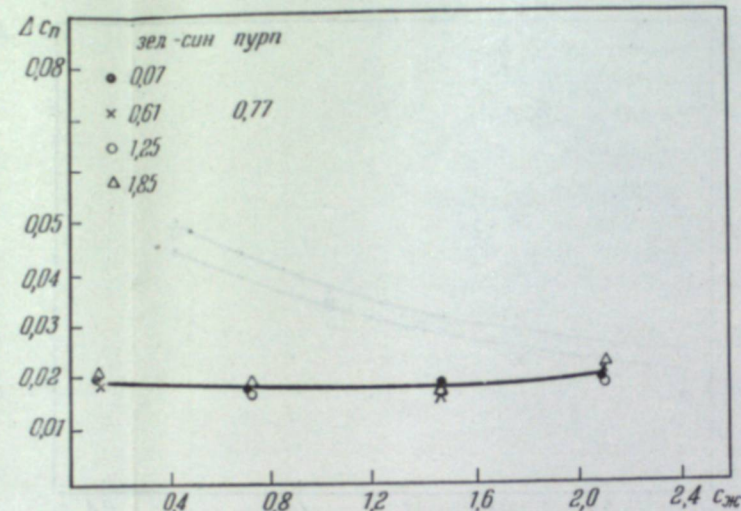
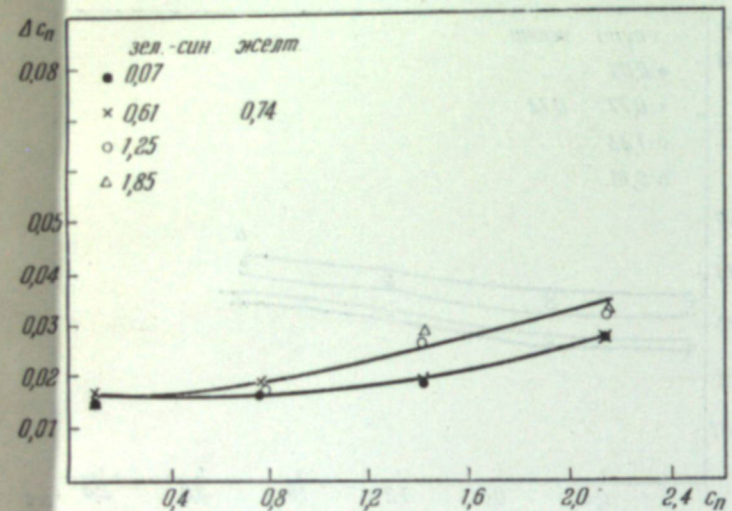
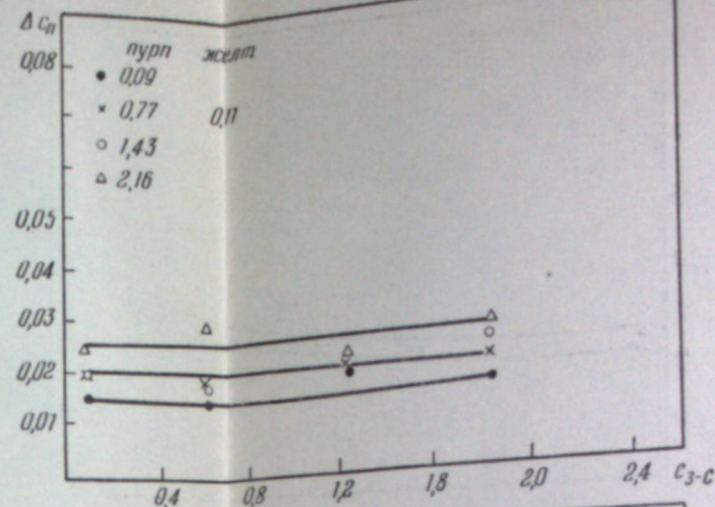
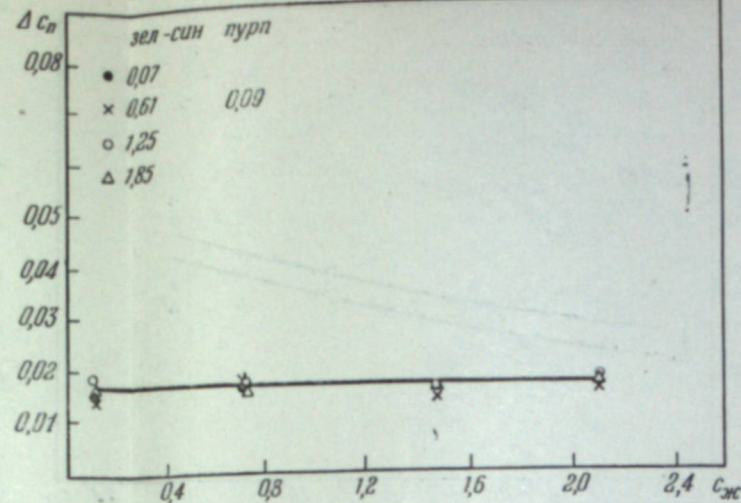
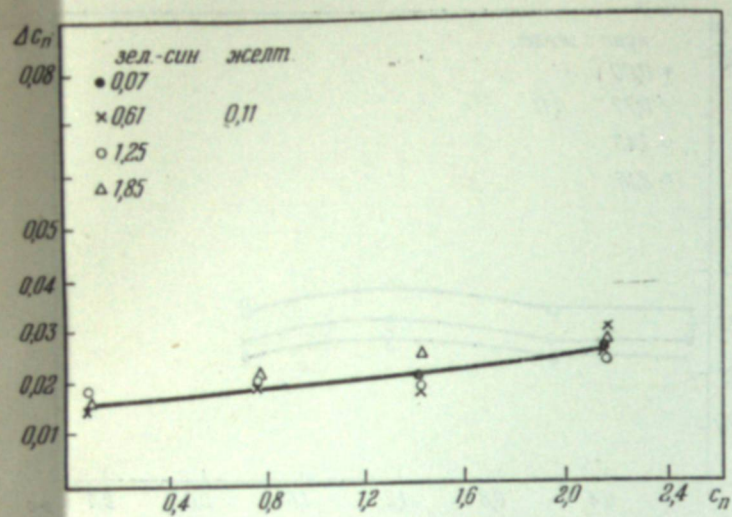
На каждом из этих рисунков представлены пороги наблюдателя (НВЛ) для одного какого-нибудь красителя, т. е. пороги по соответствующей «координатной оси». По оси абсцисс отложены переменные относительные поверхностные концентрации (c) одного, другого или третьего красителей, а по оси ординат — значения концентрационного порога (Δc) для этого красителя. Четыре кривые на каждом отдельном рисунке отвечают четырем различным значениям концентрации другого красителя при некотором общем для всех них значении концентрации третьего красителя.

В таком случае все четыре рисунка, образующие один столбец, исчерпывают четыре выбранных значения концентрации этого третьего красителя. Понятно, что таких столбцов на рисунке должно быть три — по числу красителей, а всех кривых — 48.

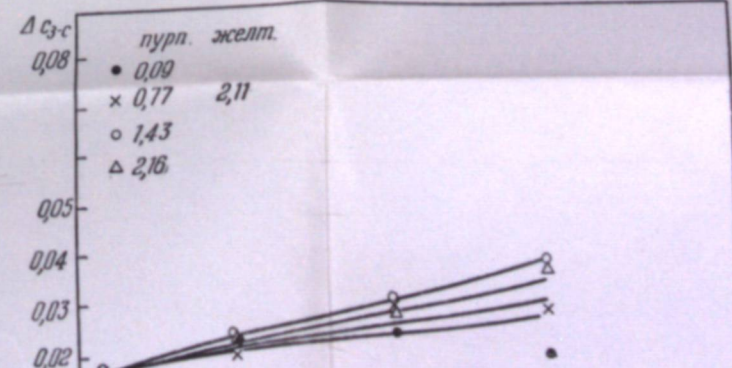
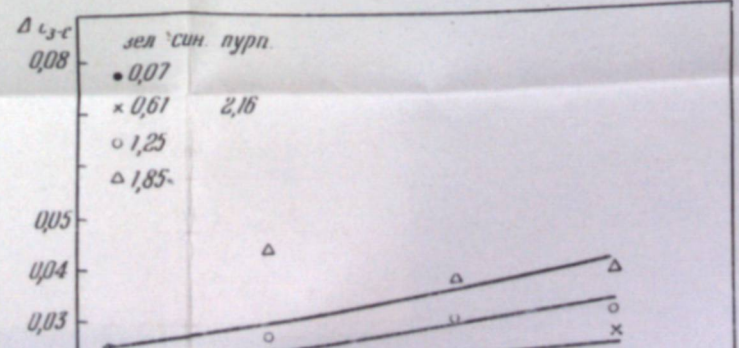
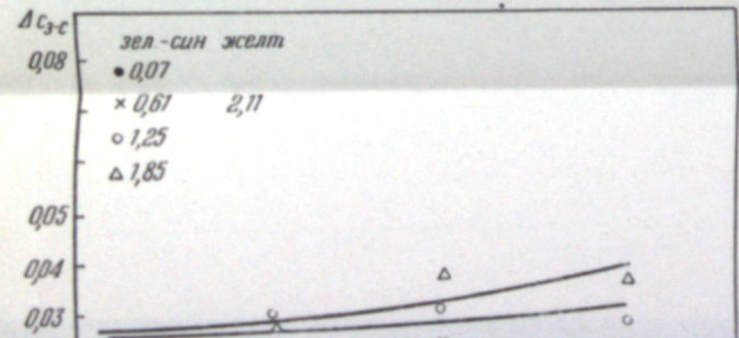
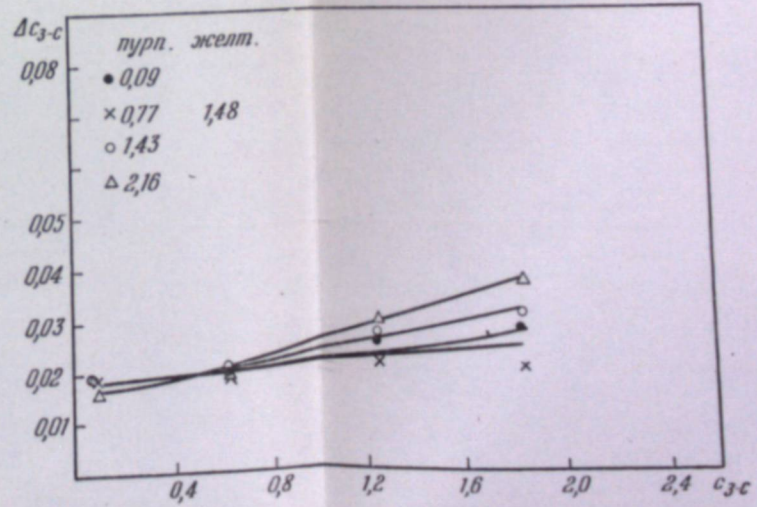
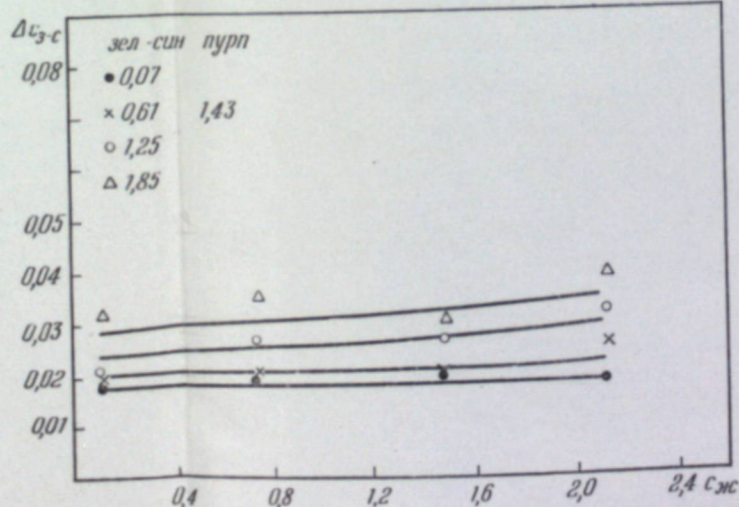
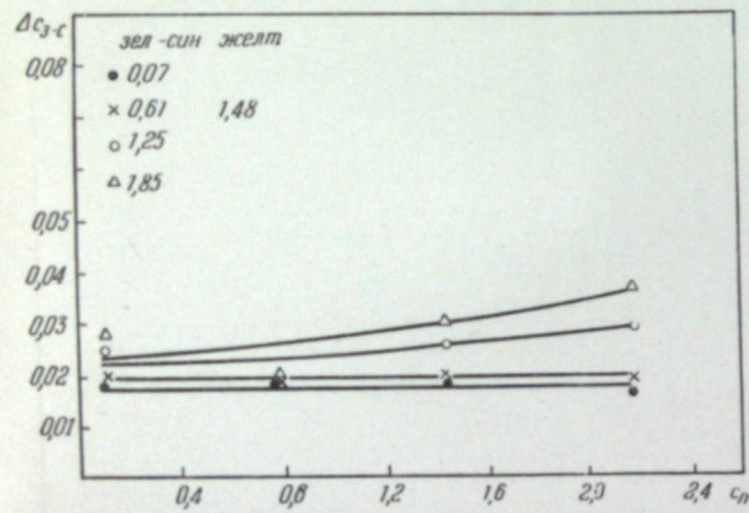
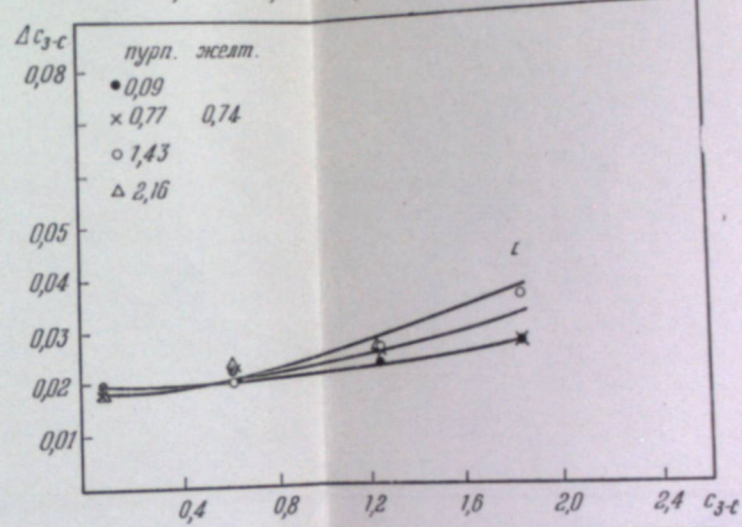
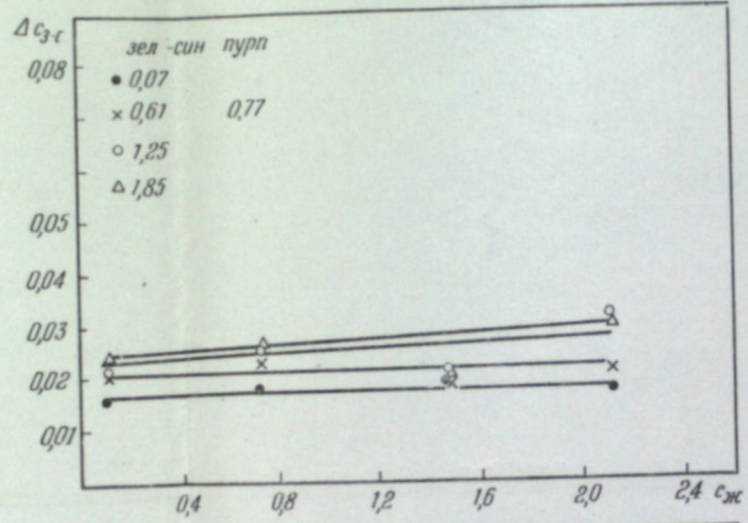
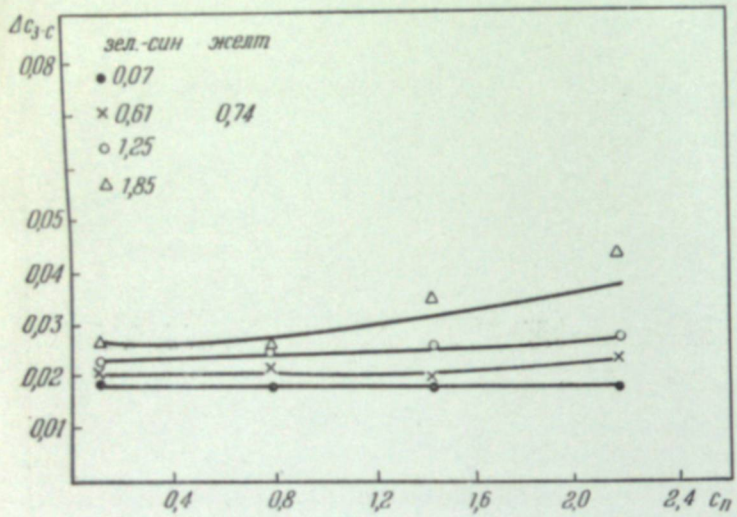
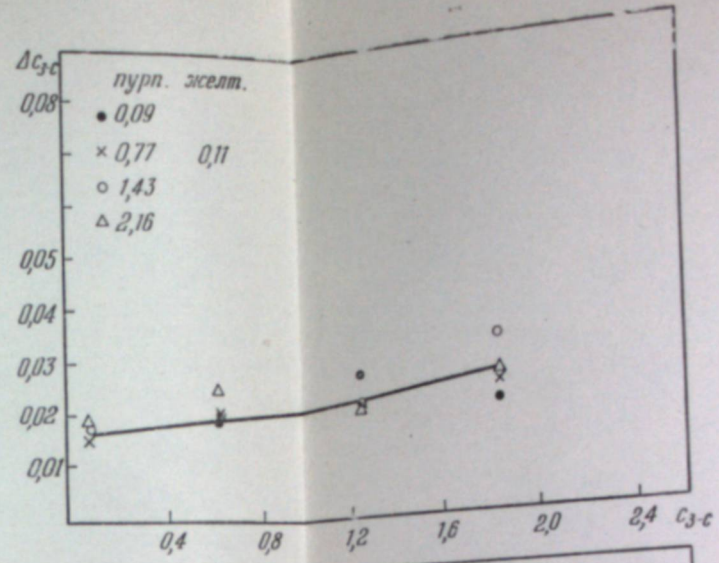
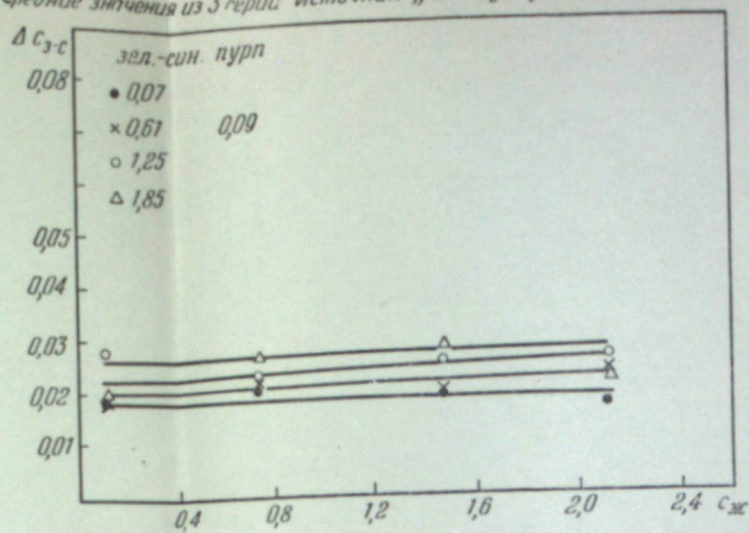
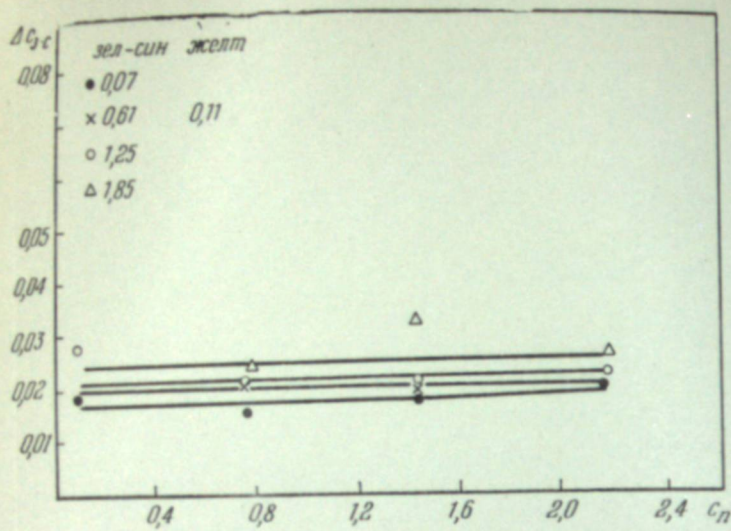
На рис. 6 представлены пороговые различия концентраций для другого красителя и на рис. 7 — для третьего красителя.

Средние значения из 3 серий Источник „В“





Средние значения из 3 герий Источник „В” $V_0 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ сБ}$



пол
«на
чен
(D_n)
=
ка
ци
внс
дли
ны
ств
 N_1
дос
отс
 ΔL

где
кли
но
но
ни
ны
зн

ны
=
дли
ко
дли
«к
по
а
кр
рег
рог
пы
тел
чис

гог

Построение на рис. 5, 6 и 7 совершенно симметрично описанному выше. Таким образом, на наблюдателя приходится 144 кривых или 576 точек.

Самый эксперимент исчерпывался, как уже указывалось, $4^3 = 64$ точками, сообразно числу четырех выбранных для каждого красителя значений концентраций, при которых определялись пороги, и сообразно числу 3 красителей. Все же остальное, т. е. второй и третий столбцы на каждом рисунке, это — только различное представление того же экспериментального материала, который содержится уже в первом столбце каждого рисунка.

Надо иметь в виду, что данные, представленные на рис. 5, 6 и 7, являются средними из трех повторных серий наблюдений, выполненных наблюдателем (НВЛ), который обладает средней, типичной остротой цветоразличения.

Приводимые на рис. 5, 6 и 7 результаты оказались возможным дать в более сжатом виде как объединенные (усредненные) (рис. 8): первого столбца на рис. 5, второго столбца — на рис. 6 и третьего — на рис. 7. Кривые рис. 8 дают ход изменения порогов по тому или другому красителю в зависимости от концентрации этого самого красителя [$\Delta c_i = f(c_i)_{c_{k,l}}$]. Отдельные кривые отличаются между собой сопутствующими значениями концентраций других красителей (k, l) которые (концентрации) обозначены на рис. 8 условно цифрами 1, 2, 3, 4 при начальных буквах названия красителей (П, Ж, З—С) и перечислены в табл. 1.

Итоги всех наблюдений при начальной яркости $3 \cdot 10^{-2}$ сб приведены в табл. 2, в которой сопоставлены пороговые значения изменений в поверхностных концентрациях трех красителей позитивной цветной пленки

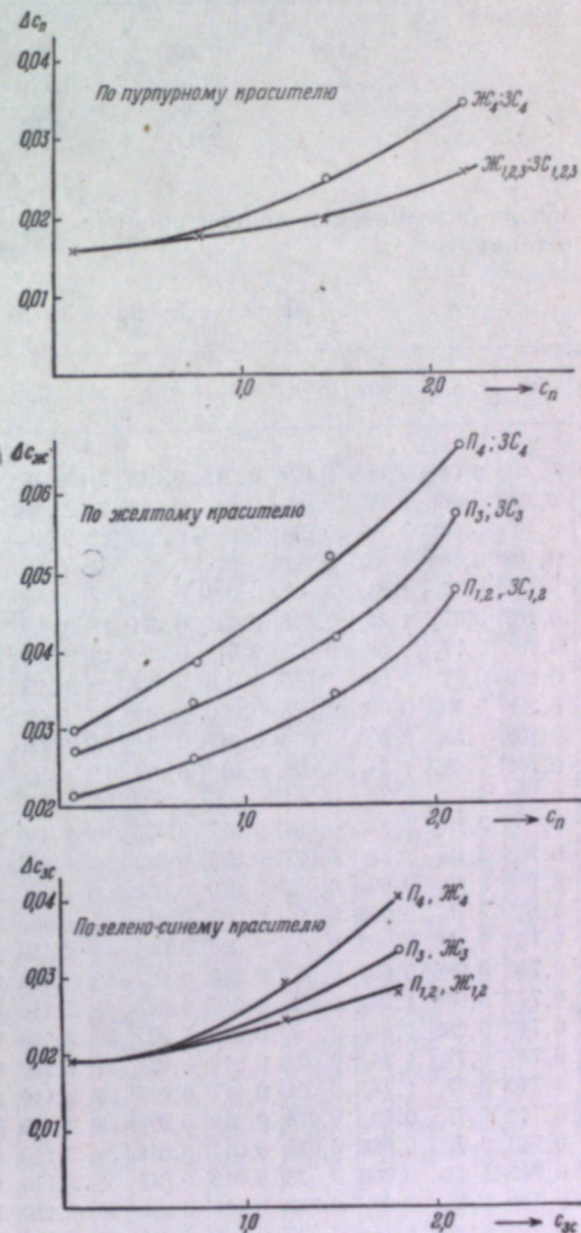


Рис. 8. Объединенные кривые порогов.

Таблица 1

№	Краситель		
	Ж	П	З-С
	Поверхностные концентрации		
1	0,10 ₈	0,08 ₆	0,06 ₈
2	0,74 ₀	0,77 ₁	0,06 ₆
3	1,48 ₀	1,43 ₂	1,24 ₅
4	2,11 ₀	2,15 ₆	1,84 ₅

и абсолютные значения концентраций ($c_{\text{п}}$, $c_{\text{ж}}$, $c_{\text{зс}}$) красителей в данном их сочетании.

Источник В; $V_{\text{В}} = 3 \cdot 10^{-2}$ сб

Таблица 2

№	$c_{\text{ж}}$	$c_{\text{п}}$	$c_{\text{зс}}$	$\Delta c_{\text{ж}}$	$\Delta c_{\text{п}}$	$\Delta c_{\text{зс}}$	№	$c_{\text{ж}}$	$c_{\text{п}}$	$c_{\text{зс}}$	$\Delta c_{\text{ж}}$	$\Delta c_{\text{п}}$	$\Delta c_{\text{зс}}$
63	0,10 ₈	0,086	0,068	0,026	0,015	0,018	21	1,480	0,086	0,068	0,032	0,015	0,018
46	0,108	0,086	0,60 ₅	0,023	0,015	0,019	22	1,480	0,086	0,60 ₅	0,034	0,014	0,020
3	0,108	0,086	1,24 ₅	0,031	0,019	0,028	23	1,480	0,086	1,24 ₅	0,039	0,016	0,025
64	0,108	0,086	1,84 ₅	0,023	0,017	0,020	24	1,480	0,086	1,84 ₅	0,037	0,016	0,028
5	0,108	0,77 ₁	1,84 ₅	0,026	0,021	0,024	17	1,480	0,77 ₁	1,84 ₅	0,037	0,017	0,020
4	0,108	0,77 ₁	1,24 ₅	0,028	0,021	0,021	18	1,480	0,77 ₁	1,24 ₅	0,032	0,017	0,021
2	0,108	0,77 ₁	0,60 ₅	0,022	0,018	0,020	19	1,480	0,77 ₁	0,60 ₅	0,035	0,016	0,018
1	0,108	0,77 ₁	0,068	0,019	0,020	0,015	20	1,480	0,77 ₁	0,068	0,035	0,018	0,019
43	0,108	0,43 ₂	0,068	0,028	0,020	0,018	13	1,480	1,43 ₂	0,068	0,037	0,021	0,018
44	0,108	1,43 ₂	0,605	0,026	0,017	0,019	14	1,480	1,43 ₂	0,60 ₅	0,033	0,024	0,020
45	0,108	1,43 ₂	1,24 ₅	0,026	0,019	0,021	15	1,480	1,43 ₂	1,24 ₅	0,036	0,023	0,026
6	0,108	1,43 ₂	1,84 ₅	0,031	0,025	0,033	16	1,480	1,43 ₂	1,84 ₅	0,072	0,025	0,031
7	0,108	2,15 ₆	1,84 ₅	0,034	0,027	0,026	9	1,480	2,15 ₆	1,84 ₅	0,081	0,038	0,038
40	0,108	2,15 ₆	1,24 ₅	0,037	0,023	0,022	10	1,480	2,15 ₆	1,24 ₅	0,066	0,032	0,029
41	0,108	2,15 ₆	0,60 ₅	0,032	0,029	0,025	11	1,480	2,15 ₆	0,60 ₅	0,035	0,023	0,019
42	0,108	2,15 ₆	0,068	0,031	0,025	0,019	12	1,480	2,15 ₆	0,068	0,037	0,023	0,017
36	0,740	0,086	0,068	0,025	0,016	0,020	47	2,110	0,086	0,068	0,054	0,017	0,016
37	0,740	0,086	0,60 ₅	0,025	0,018	0,022	48	2,110	0,086	0,60 ₅	0,038	0,015	0,023
38	0,740	0,086	1,24 ₅	0,036	0,017	0,023	49	2,110	0,086	1,24 ₅	0,049	0,017	0,025
39	0,740	0,086	1,84 ₅	0,040	0,015	0,027	50	2,110	0,086	1,84 ₅	0,033	0,017	0,021
32	0,740	0,77 ₁	1,84 ₅	0,032	0,019	0,027	51	2,110	0,77 ₁	1,84 ₅	0,051	0,023	0,030
33	0,740	0,77 ₁	1,24 ₅	0,031	0,017	0,025	52	2,110	0,77 ₁	1,24 ₅	0,049	0,019	0,031
34	0,740	0,77 ₁	0,60 ₅	0,028	0,019	0,023	53	2,110	0,77 ₁	0,60 ₅	0,049	0,021	0,021
35	0,740	0,77 ₁	0,068	0,025	0,017	0,018	54	2,110	1,43 ₂	0,068	0,045	0,020	0,017
28	0,740	1,43 ₂	0,068	0,033	0,018	0,018	55	2,110	1,43 ₂	0,068	0,068	0,019	0,018
29	0,740	1,43 ₂	0,60 ₅	0,033	0,019	0,020	56	2,110	1,43 ₂	0,60 ₅	0,055	0,022	0,025
30	0,740	1,43 ₂	1,24 ₅	0,037	0,026	0,026	57	2,110	1,43 ₂	1,24 ₅	0,065	0,024	0,031
31	0,740	1,43 ₂	1,84 ₅	0,038	0,029	0,033	58	2,110	1,43 ₂	1,84 ₅	0,078	0,029	0,039
8	0,740	2,15 ₆	1,84 ₅	0,046	0,032	0,044	59	2,110	2,15 ₆	1,84 ₅	0,091	0,043	0,038
25	0,740	2,15 ₆	1,24 ₅	0,039	0,031	0,028	60	2,110	2,15 ₆	1,24 ₅	0,071	0,030	0,029
26	0,740	2,15 ₆	0,60 ₅	0,036	0,028	0,024	61	2,110	2,15 ₆	0,60 ₅	0,063	0,027	0,025
27	0,740	2,15 ₆	0,068	0,036	0,028	0,018	62	2,110	2,15 ₆	0,068	0,057	0,025	0,016

Наряду с первой серией наблюдений при источнике В (4800° К) были проведены еще дополнительные наблюдения при источниках А (2854° К) и С (6500° К), причем исходная яркость белого экрана В сохранялась примерно на том же уровне $3 \cdot 10^{-2}$ сб (освещенность — около 1000 лк.).

Измерения производились теперь только для трех точек на клине, вместо прежних четырех, что давало сокращение числа измерительных точек с 64 до 27 (3³). Это привело к тому, что определения порогов цветоразличения были выполнены теперь для других цветовых точек, чем в первой серии. Чтобы отметить это, номера точек этих двух серий снабжены в табл. 3 штрихами.

Таблица 3

$V_{\text{В}} = 3 \cdot 10^{-2}$ сб

№	Поверхностные концентрации			Пороги при источнике А			Пороги при источнике С		
	$c_{\text{ж}}$	$c_{\text{п}}$	$c_{\text{зс}}$	$\Delta c_{\text{ж}}$	$\Delta c_{\text{п}}$	$\Delta c_{\text{зс}}$	$\Delta c_{\text{ж}}$	$\Delta c_{\text{п}}$	$\Delta c_{\text{зс}}$
1'	0,110	0,111	0,088	0,028	0,014	0,017	0,027	0,016	0,020
2'	0,110	0,111	0,88 ₁	0,026	0,015	0,015	0,026	0,017	0,015
3'	0,110	0,111	1,89 ₇	0,026	0,014	0,014	0,027	0,015	0,016
4'	0,110	1,087	1,89 ₇	0,027	0,015	0,015	0,032	0,017	0,019
5'	0,110	1,087	0,88 ₁	0,025	0,013	0,014	0,025	0,017	0,017
6'	0,110	1,087	0,088	0,025	0,015	0,014	0,027	0,016	0,014
7'	0,110	2,208	0,088	0,026	0,018	0,016	0,028	0,018	0,017
8'	0,110	2,208	0,88 ₁	0,030	0,016	0,015	0,032	0,022	0,017
9'	0,110	2,208	1,89 ₇	0,024	0,022	0,020	0,034	0,022	0,023
10'	1,102	0,111	1,89 ₇	0,024	0,015	0,018	0,030	0,016	0,019
11'	1,102	0,111	0,88 ₁	0,030	0,014	0,015	0,025	0,016	0,015
12'	1,102	0,111	0,088	0,032	0,013	0,017	0,025	0,016	0,016
13'	1,102	1,087	0,088	0,032	0,019	0,016	0,025	0,016	0,015
14'	1,102	1,087	0,88 ₁	0,032	0,017	0,018	0,027	0,018	0,017
15'	1,102	1,087	1,89 ₇	0,036	0,019	0,019	0,028	0,016	0,019
16'	1,102	2,208	1,89 ₇	0,041	0,022	0,023	0,053	0,027	0,026
17'	1,102	2,208	0,88 ₁	0,035	0,019	0,017	0,041	0,024	0,018
18'	1,102	2,208	0,088	0,034	0,019	0,016	0,031	0,020	0,017
19'	2,230	0,111	0,088	0,026	0,016	0,015	0,025	0,018	0,018
20'	2,230	0,111	1,88 ₁	0,030	0,015	0,015	0,024	0,014	0,016
21'	2,230	0,111	1,89 ₇	0,024	0,016	0,017	0,028	0,017	0,018
22'	2,230	1,087	1,89 ₇	0,030	0,022	0,024	0,029	0,018	0,020
23'	2,230	1,087	0,88 ₁	0,028	0,018	0,016	0,031	0,018	0,017
24'	2,230	1,087	0,088	0,030	0,018	0,018	0,022	0,017	0,015
25'	2,230	2,208	0,088	0,030	0,024	0,018	0,026	0,017	0,016
26'	2,230	2,208	0,88 ₁	0,026	0,018	0,016	0,031	0,023	0,018
27'	2,230	2,208	1,89 ₇	0,032	0,019	0,019	0,047	0,033	0,027

В табл. 3 приводятся значения поверхностных концентраций трех красителей ($c_{\text{зс}}$, $c_{\text{ж}}$, $c_{\text{п}}$) и найденные в опытах пороговые изменения концентраций ($\Delta c_{\text{зс}}$, $\Delta c_{\text{ж}}$, $\Delta c_{\text{п}}$) при источниках А и С.

Далее были проведены дополнительные наблюдения при источнике В (4800° К), но с иной, более низкой яркостью белого экрана В (0,0015 сб), отвечающей освещенности на нем ~50 лк; которая является минимальной приемлемой для киноэкранов. При этом вместо 64 точек

Источник В; $V_B = 1,5 \cdot 10^{-3}$ сб

Таблица 4

№	$c_{ж}$	$c_{п}$	$c_{эс}$	$\Delta c_{ж}$	$\Delta c_{п}$	$\Delta c_{эс}$
63	0,108	0,086	0,068	0,034	0,017	0,021
46	0,108	0,086	0,60 ₅	0,033	0,018	0,022
3	0,108	0,086	1,24 ₅	0,036	0,019	0,025
64	0,108	0,086	1,84 ₅	0,033	0,018	0,025
5	0,108	0,77 ₁	1,84 ₅	0,037	0,022	0,029
4	0,108	0,77 ₁	1,24 ₅	0,035	0,021	0,024
2	0,108	0,77 ₁	0,60 ₅	0,035	0,020	0,026
1	0,108	0,77 ₁	0,068	0,033	0,019	0,022
43	0,108	1,43 ₂	0,068	0,036	0,022	0,021
44	0,108	1,43 ₂	0,60 ₅	0,037	0,023	0,020
45	0,108	1,43 ₂	1,24 ₅	0,040	0,031	0,031
6	0,108	1,43 ₂	1,84 ₅	0,043	0,041	0,042
41	0,108	2,15 ₆	0,60 ₅	0,038	0,032	0,026
42	0,108	2,15 ₆	0,068	0,040	0,025	0,019
36	0,740	0,086	0,068	0,032	0,019	0,022
37	0,740	0,086	0,60 ₅	0,037	0,022	0,028
38	0,740	0,086	1,24 ₅	0,056	0,019	0,032
39	0,740	0,086	1,84 ₅	0,055	0,022	0,034
32	0,740	0,77 ₁	1,84 ₅	0,065	0,026	0,043
33	0,740	0,77 ₁	1,24 ₅	0,074	0,029	0,035
34	0,740	0,77 ₁	0,60 ₅	0,074	0,024	0,032
35	0,740	0,77 ₁	0,068	0,063	0,024	0,023
28	0,740	1,43 ₂	0,068	0,066	0,028	0,025
29	0,740	1,43 ₂	0,60 ₅	0,072	0,030	0,034
30	0,740	1,43 ₂	1,24 ₅	0,065	0,034	0,039
27	0,740	2,15 ₆	0,068	0,068	0,037	0,026
21	1,480	0,086	0,068	0,070	0,024	0,026
22	1,480	0,086	0,60 ₅	0,068	0,024	0,031
23	1,480	0,086	1,24 ₅	0,071	0,025	0,032
24	1,480	0,086	1,84 ₅	0,072	0,024	0,039
17	1,480	0,77 ₁	1,84 ₅	0,084	0,029	0,041
18	1,480	0,77 ₁	1,24 ₅	0,079	0,032	0,043
19	1,480	0,77 ₁	0,60 ₅	0,078	0,028	0,033
20	1,480	0,77 ₁	0,068	0,072	0,027	0,026
12	1,480	1,43 ₂	0,068	0,076	0,033	0,026
47	2,110	0,086	0,068	0,056	0,022	0,020
48	2,110	0,086	0,60 ₅	0,069	0,022	0,032
49	2,110	0,086	1,24 ₅	0,071	0,021	0,031
50	2,110	0,086	1,84 ₅	0,096	0,026	0,051
52	2,110	0,77 ₁	1,24 ₅	0,072	0,029	0,040
53	2,110	0,77 ₁	0,60 ₅	0,080	0,032	0,033
54	2,110	0,77 ₁	0,068	0,074	0,028	0,025

удалось получить данные по порогам только для 42 точек (из тех, что и в первом случае, представленном в табл. 1).

Многие точки не могли быть обследованы из-за слишком низкой яркости в поле зрения. Когда освещенность на сетчатке снижалась до долей

троланда*, колориметрические уравнивания делались весьма неточными и затрудненными.

Полученные в этой серии результаты приводятся в табл. 4, построенной аналогично табл. 2, с тем же порядком расположения номеров отдельных точек.

Были проведены некоторые наблюдения также и с особо высокой яркостью V_B , равной $\sim 0,3$ сб, которая отвечала условиям фотографирования и киносъемки (освещенность на объекте $\sim 10\,000$ лк). Для получения подобной яркости пришлось изменить условия опыта, применив вместо белого экрана Б диффузный осветитель, подобный осветителю S колориметра.

В этом случае удалось провести наблюдения только в 9 точках (с большой концентрацией красителей), потому что лампа колориметра, несмотря на перекал, доходивший до 192 в вместо 127, не позволяла иметь в поле зрения яркость больше, чем $7,5 \cdot 10^{-3}$ сб. Данные этих измерений сведены в табл. 5.

Таблица 5

Источник В; $V_B = 0,3$ сб

	$c_{ж}$	$c_{п}$	$c_{эс}$	$\Delta c_{ж}$	$\Delta c_{п}$	$\Delta c_{эс}$
8'	0,110	2,21	0,88 ₁	0,023	0,014	0,014
14'	1,102	1,087	0,88 ₁	0,020	0,010	0,011
15'	1,102	1,087	1,89 ₇	0,014	0,012	0,011
16'	1,102	2,21	1,89 ₇	0,018	0,013	0,011
17'	1,102	2,21	0,88 ₁	0,019	0,014	0,012
23'	2,23	1,087	0,88 ₁	0,024	0,012	0,014
22'	2,23	1,087	1,89 ₇	0,018	0,012	0,011
26'	2,23	2,21	0,88 ₁	0,020	0,014	0,012
27'	2,23	2,21	1,89 ₇	0,022	0,013	0,013

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрение кривых рис. 5, 6 и 7, а также данных табл. 2, позволяет сделать выводы о намечающихся здесь закономерностях.

Прежде всего можно установить, что по мере роста поверхностной концентрации какого-нибудь красителя пороги цветоразличения либо увеличиваются, либо остаются неизменными, но не уменьшаются.

Далее можно утверждать, что из трех порогов, при всякой данной комбинации красителей, наибольшим является порог по желтому красителю ($\Delta c_{ж}$). Здесь необходимо отметить также, что значения порогов для желтого красителя получались с большим разбросом и, следовательно, с меньшей определенностью, чем для двух других красителей.

Характерным является то, что пороги по какому-нибудь красителю изменяются сильнее всего в зависимости от изменения концентрации именно этого красителя. Это видно из первого столбца на рис. 5, второго — на рис. 6 и третьего — на рис. 7, а также из рис. 8.

* «Троланд» — единица освещенности на сетчатке, введенная МОК в 1948 г. вместо ранее применявшегося «фотон», неудобного из-за двойственного смысла. Троланд равен освещенности на сетчатке при наблюдении яркости 10^{-4} сб через зрачок в 1 мм².

На рис. 7, а также из соответственных строк табл. 2 можно видеть, что пороги по зелено-синему красителю ($\Delta c_{\text{зс}}$) при всех выбранных комбинациях трех красителей с концентрациями 0,1—2,2 варьируют в пределах 0,015—0,040.

Точно так же из рис. 6 и из табл. 2 можно установить, что пороги по желтому красителю ($\Delta c_{\text{ж}}$) при тех же изменениях концентрации трех красителей (от 0,1 до 2,2) не выходят из пределов 0,02—0,10.

Наконец, пороги по пурпурному красителю (рис. 5) изменяются при всех выбранных комбинациях трех красителей от 0,1 до 2,2, не выходя из пределов 0,014—0,043.

Таким образом, можно сделать вывод, что пороги по пурпурному и зелено-синему красителям близки друг к другу, в то время как пороги по желтому красителю во всех случаях примерно в 1,5—2,5 раза больше. Это можно лучше всего видеть, сравнивая между собой значения порогов в столбцах 5, 6, 7 табл. 1 на одной и той же строке.

Кривые рис. 8 (усредненные) позволяют увидеть, что пороги по какому-нибудь красителю в случае его первых двух слабых концентраций (за исключением желтого) почти совершенно не зависят от наличия двух других красителей, каковы бы ни были концентрации.

В случае желтого красителя увеличение концентраций двух красителей ($c_{\text{зс}}$ и $c_{\text{п}}$) приводит к заметному увеличению порогов $\Delta c_{\text{ж}}$.

При больших концентрациях рассматриваемого красителя добавление двух других красителей дает рост порогов по мере увеличения их концентрации.

Сопоставление между собой соответственных столбцов на рис. 5, 6 и 7 позволяет оценить влияние того или другого конкретного красителя на все три рода порогов $\Delta c_{\text{зс}}$, $\Delta c_{\text{ж}}$, $\Delta c_{\text{п}}$. Так, сопоставление между собой первых столбцов на этих рисунках позволяет иметь сравнительную оценку пурпурного красителя в его влиянии на пороги. Также можно отметить, судя по крутизне кривых, что пурпурный краситель оказывает наиболее сильное влияние на пороги по желтому красителю, и примерно одинаково, меньшее на два других рода порогов: по пурпурному и зелено-синему красителям.

Сопоставление между собой вторых столбцов дает ту же картину: наиболее сильное влияние на пороги по желтому красителю оказывает теперь желтый краситель и примерно одинаково, но в более слабой степени, влияет на пороги по двум другим красителям.

Сравнение между собой третьих столбцов снова показывает, что зелено-синий краситель влияет точно так же сильнее всего на пороги по желтому красителю и одинаково, но слабее на пороги по двум остальным.

Обращаясь к табл. 3, можно установить влияние на пороги Δc изменений цветовой температуры источника освещения, так как здесь сопоставлены значения Δc при таких крайних значениях $T_{\text{п}}$, как 2854°K (А) и 6500°K (С).

Такое сравнение позволяет убедиться в том, что пороги цветоразличения, взятые в концентрационном выражении, практически совершенно не зависят от цветовой температуры освещающего кадры источника.

Сопоставление данных табл. 2, 4 и 5, полученных при различных уровнях яркости белого экрана $B : B_{\text{Б}} = 3 \cdot 10^{-2}$ сб (табл. 2); $B_{\text{Б}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ сб (табл. 4) и $B_{\text{Б}} = 0,3$ сб (табл. 5), позволяет получить представление о влиянии яркостных условий на пороги Δc . Сравнение облегчено здесь

тем, что последовательность номеров цветных точек соблюдена в обеих табл. 2 и 4 одинаковой, с некоторыми лишь пропусками в таблице 4 для слишком темных комбинаций, которые оказались недоступными для измерений.

Детальное сопоставление табл. 2 и 4 показывает, что пороги Δc при понижении яркости в 20 раз изменяются по-разному для разных точек и разных красителей. Так, для зелено-синего красителя пороги изменяются в пределах 1,0—2,1 кратного; для желтого красителя — 1,2—2,9 кратного и для пурпурного — в пределах 1,0—1,9 кратного. Малые изменения получаются при комбинациях с небольшими концентрациями у двух красителей, т. е. при более светлых комбинациях. Наоборот, самые темные комбинации с наибольшими значениями трех концентраций дают, как правило, заметное повышение порогов, не превышающее, однако, во всех исследованных случаях трехкратного.

Разбив все комбинации красителей на три группы: 1) с малыми концентрациями двух красителей, 2) с малой концентрацией одного только красителя и 3) со всеми тремя большими концентрациями и подсчитав для этих трех групп среднее завышение порогов при переходе к более низкой (в 20 раз) яркости, получаем следующие значения коэффициента повышения порогов по каждому красителю, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Группа	$c_{\text{ж}}$	$c_{\text{п}}$	$c_{\text{зс}}$
1	1,4	1,2	1,2
2	1,7	1,4	1,3
3	2,2	1,5	1,8

Здесь можно отметить, что пороги ($\Delta c_{\text{ж}}$) по желтому красителю испытывают особо сильное влияние снижения яркости, при примерно одинаковом поведении двух других: $\Delta c_{\text{зс}}$ и $\Delta c_{\text{п}}$. Это можно видеть и из другой нашей работы, когда тоже исследовалось влияние яркостного уровня на пороги цветоразличения [1].

Табл. 5 также позволяет судить о влиянии яркостного уровня, в данном случае при повышении яркости в 10 раз. Прямого соответствия концентраций в табл. 2 и 5 и не имеется. Это неудобство можно, однако, обойти, сравнивая с табл. 5 данные табл. 3, полученные на том же яркостном уровне, что и данные табл. 2, но с концентрациями такими же, как и в табл. 5. Различием в цветовой температуре источников (В в табл. 5; А и С в табл. 3) вполне допустимо пренебречь, как это было установлено ранее.

Сравнивая соответственные точки табл. 5 и 3 (с высокими концентрациями красителей и, следовательно, со сравнительно низкой яркостью), можно видеть, что десятикратное повышение яркостного уровня приводит здесь улучшение остроты цветоразличения, т. е. уменьшение порогов Δc примерно в 1,7 раза по всем трем красителям.

Общего характера заключение подобного рода можно иметь, в сущности, также и из данных каждой таблицы, если сравнивать пороги по какому-нибудь красителю при малых и больших значениях концентраций.

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Все цвета, получавшиеся в центральном участке поля зрения при тех или других комбинациях цветных клиньев, измерялись попутно на трехцветном колориметре. Этим самым мы получаем для каждой исследованной цветовой точки, помимо концентрационных координат ($c_{ас}$, $c_{ж}$, $c_{п}$), также и чисто колориметрические, цветовые ее координаты, которые приводим в международной системе определения цвета X , Y , Z в виде значений α , β , γ [6] по этим трем осям и значений x , y координат цветности.

На рис. 9 представлено распределение точек цветности на международном графике (x , y). В точке 63 можно видеть самую близкую к источнику В цветность, отвечающую наименее плотному сочетанию клиньев, которое дает самую светлую точку из всех 64. Ветви 63—46—3—64 соответствует изменение (четырьмя ступенями) концентрации одного только зелено-синего красителя при неизменных начальных значениях двух других концентраций. Эта ветвь отвечает концентрациям, при которых определялись пороги, сгруппированные на одной отдельной кривой.

То же самое относится к желтой ветви: 63—36—21—47 и к пурпурной: 63—1—43—42.

Если сместить, например, желтый клин в следующее, более «плотное» положение, т. е. взять теперь за начальную точку 36, то, исходя из нее, получаем снова три расходящиеся (но уже из точки 36) ветви: (36—37—38—39); (36—21—47) и (36—35—28—27). Далее снова получаются три ветви, исходящие уже из точки 21, а именно: (21—22—29—24); (21—47); (21, 20, 13, 12) и т. д. Подобное наблюдается и при смещении других клиньев.

На рис. 10 и 11 представлено по 27 точек цветности, полученных при источниках освещения А и С. Сопоставляя их, можно увидеть характерные изменения цветности одних и тех же комбинаций трех красителей и, в частности, существенное расширение области осуществимых с данными красителями цветов. Здесь наглядно выступает целесообразность применения более *б е л о г о* источника в смысле обогащения палитры цветов, свойственных данным красителям*.

На рис. 9 нанесены также три точки основных цветов K_0 , Z_0 , C_0 колориметра, и можно видеть, что многие цвета, которые могут быть получены субтрактивно при помощи цветных клиньев, выходят за пределы воспроизводимой на колориметре цветовой области (треугольника K_0 , Z_0 , C_0).

Для экспериментов в этой запредельной области приходилось применять ранее описанный вариант установки.

Для представления совокупности пространственных цветовых точек «цветового тела», получаемого при помощи трех красителей, можно применить двойную проекцию на координатные плоскости, например (XZ) и (YZ), развернув при этом направление оси Y вдоль отрицательного направления оси X , а ось Z сделав общей для обоих эпилоров. Такой прием дает две полосы точек по обе стороны от оси Z . Так как яркость изменяется в несколько сот раз, то темные цвета должны быть сильно скученными внизу у начала координат. Поэтому более удобным является применить здесь *л о г а р и ф м и ч е с к и й* масштаб, растягивающий участок малых значений ординаты β по оси Y . Понятно, что такой же масштаб следует применять и по двум другим осям, что и выполнено на рис. 12. Правда, теперь все цвета с одинаковой цветностью не изображаются точками,

* В статье Сорема и Нелсона [7] рекомендуется для просмотра кадров пленки источник с цветовой температурой 4000° К.

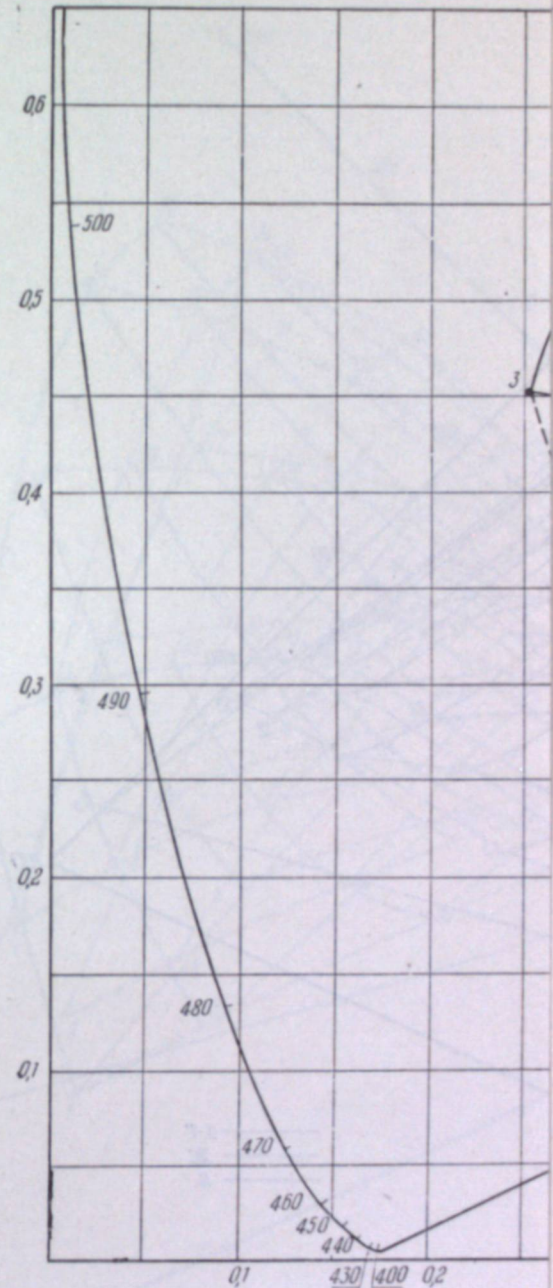
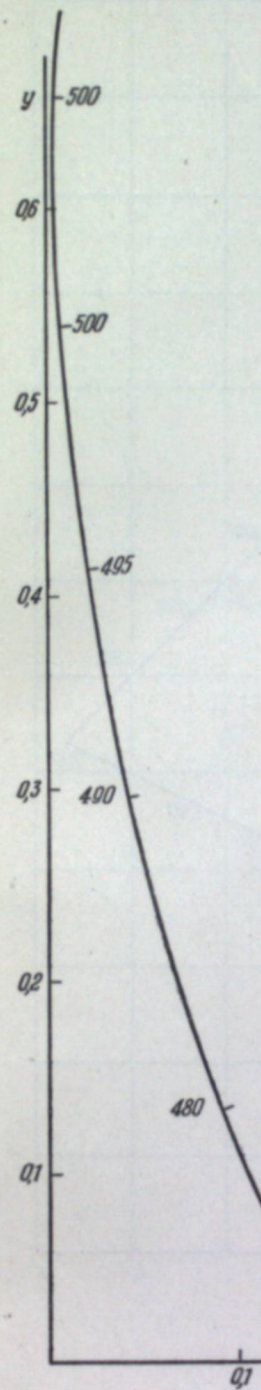


Рис. 12.

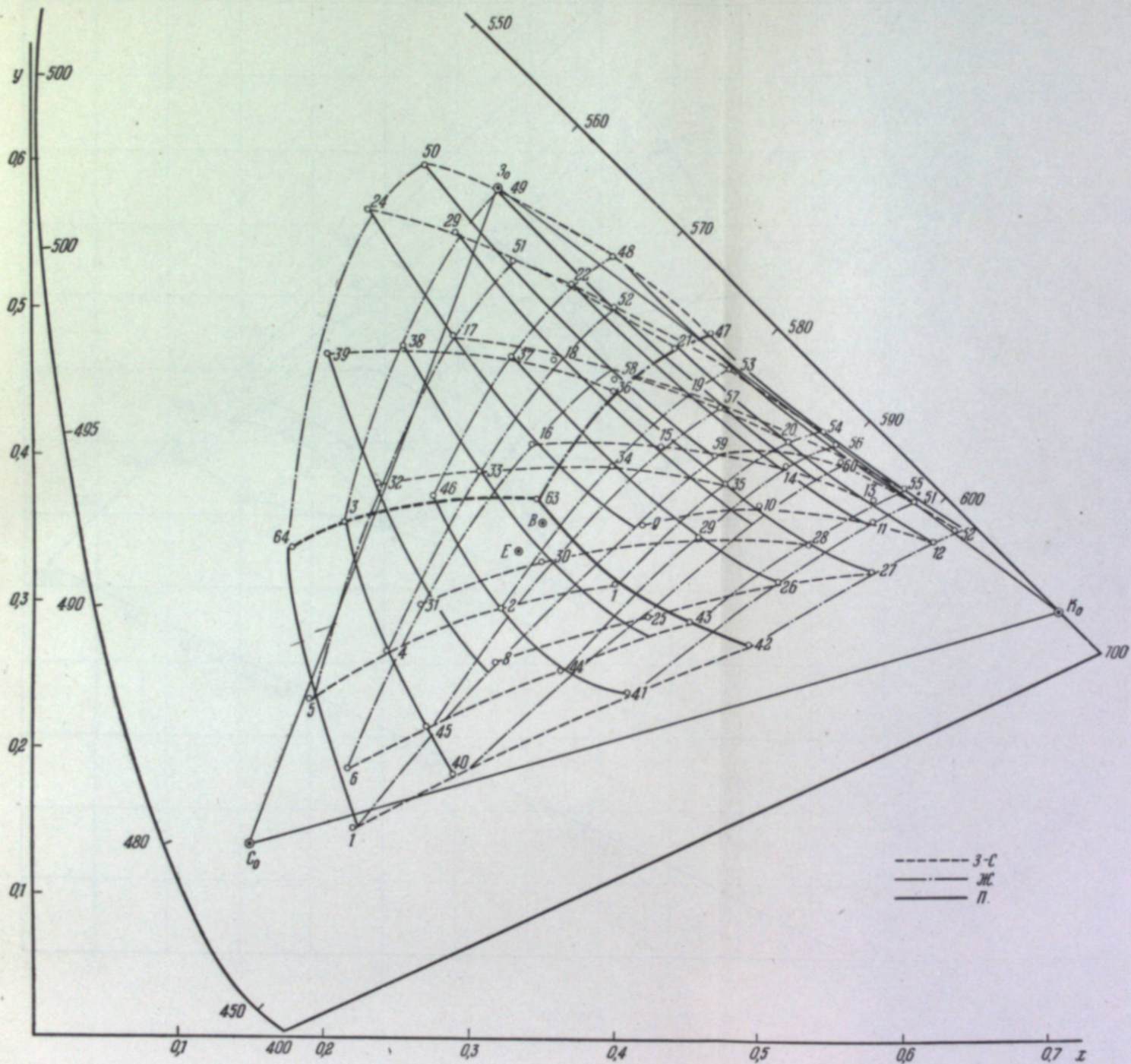


Рис. 9

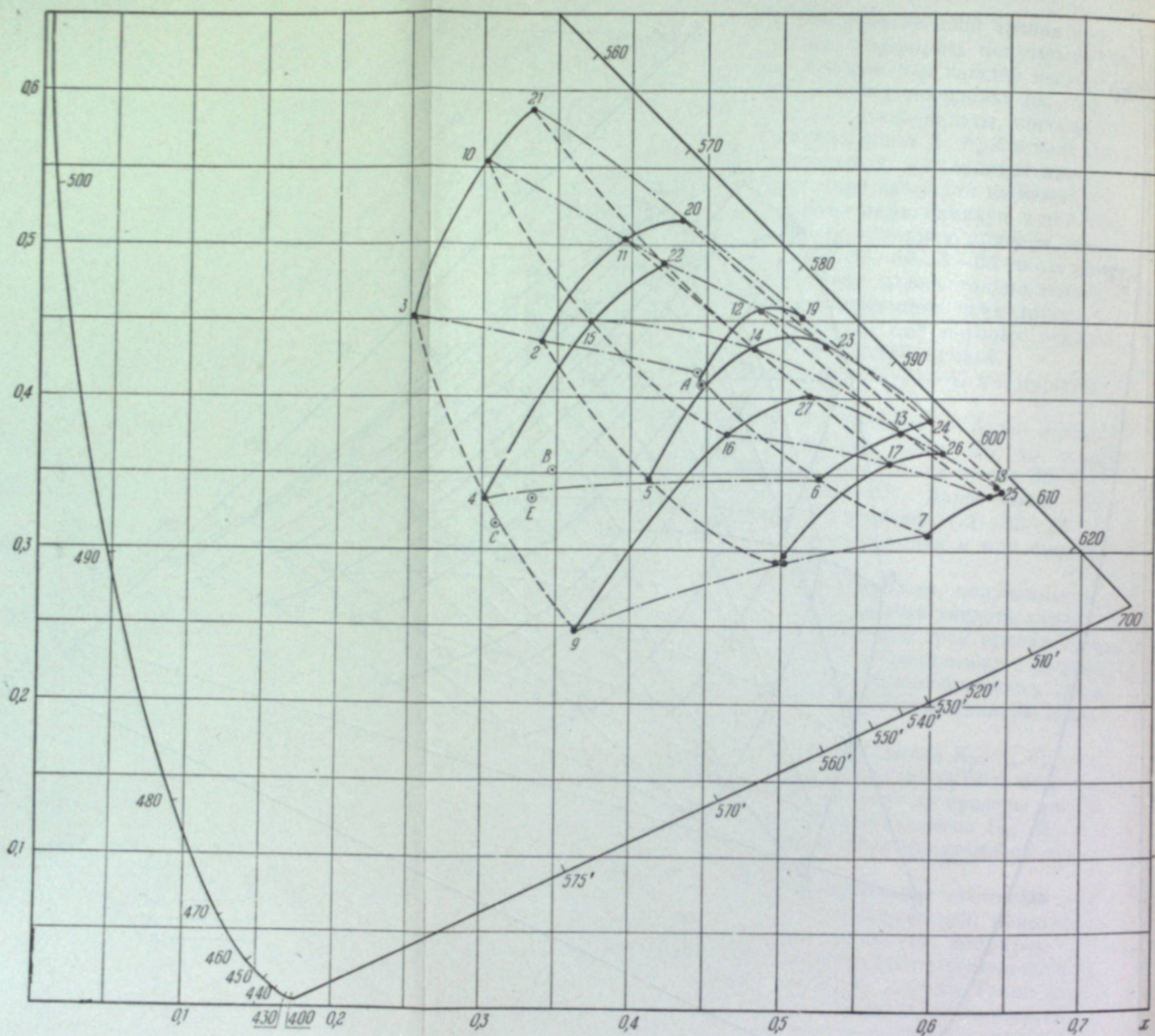


Рис. 10

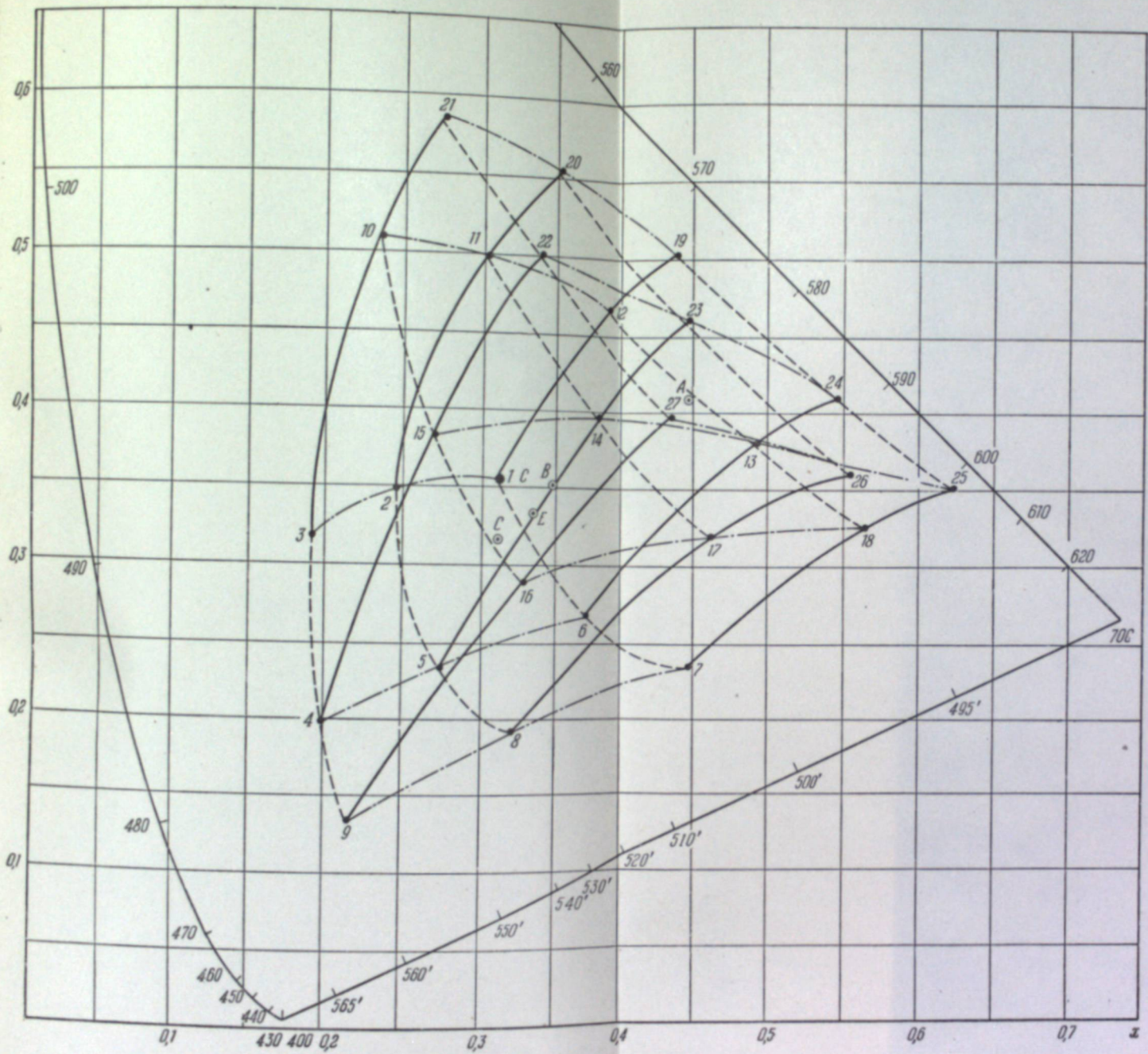


Рис. 11

Во
или д
цвет
ной
такж
води
ний
Н
ном
В цв
дает
изме
него
цент
лись
Т
63
Е
поло
из н
(36
чают
(21
друг
Е
исто
ные
в ча
крас
нени
свой
Е
рим
субт
изво
нят
«цве
мени
и (У
пра
дает
в не
вни
здесь
лых
дует
да,
исто

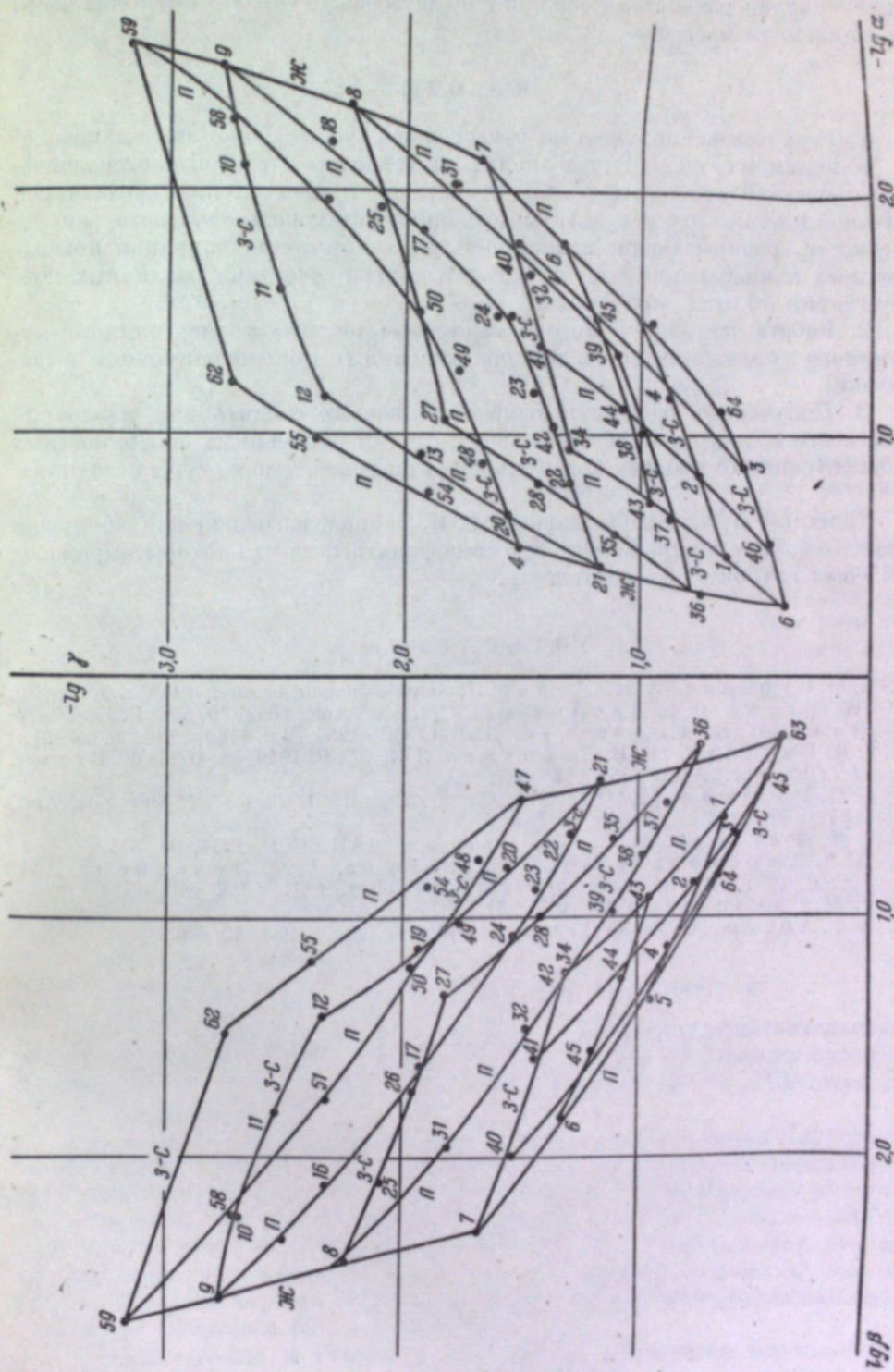
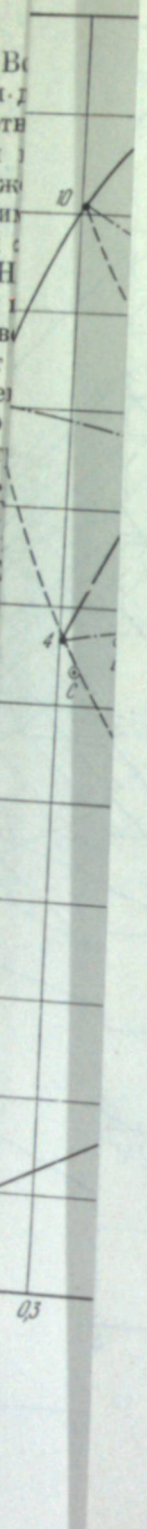


Рис. 12.

лежащими на прямых линиях, исходящих из начала координат (кроме случая равенства координат по двум осям), как это имело бы место при линейном масштабе.

ВЫВОДЫ

1. Результаты, полученные в настоящей работе, дают представление, и, по-видимому, впервые, о величине допускаемых остротой цветоразличения вариаций содержания трех красителей в многослойной позитивной цветной пленке. Эти результаты позволяют установить некоторые закономерности, раскрывающие зависимость этих пороговых вариаций поверхностных концентраций (Δc) от тех или других сочетаний различных концентраций (c) этих красителей.

2. Работа дает, кроме того, возможность оценить размер влияния яркостного уровня на пороги цветоразличения (в концентрационном выражении).

3. Полученные данные позволяют также проследить ход изменения цветности и координат цвета в зависимости от переменных поверхностных концентраций отдельных красителей и от цветовой температуры источника.

Немалый вклад в работу внесла Т. Я. Зарина, изготовившая с большой тщательностью цветные клинья и светофильтры, за что авторы выражают ей свою глубокую благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Гуревич, Л. Н. Мейер. Проблемы физиол. оптики, 1948, т. 6, стр. 30; W. Brown, D. L. MacAdam. J. Opt. Soc. Am., 1949, 39, 808; Г. Н. Раутиан, В. П. Соловьева. ДАН СССР, 1954, 95, 1189.
2. Г. Н. Раутиан, Н. В. Лобанова. ДАН СССР, 1949, 68, 1025; W. Brown. J. Opt. Soc. Am., 1952, 42, 837.
3. Г. Н. Раутиан. ДАН СССР, 1953, 92, 297; H. Vaker. J. Opt. Soc. Am., 1949, 39, 172.
4. Г. Н. Раутиан, В. П. Соловьева. ДАН СССР, 1954, 95, 513.
5. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха, Т. М. Левенберг. ДАН СССР, 1951, 79, 73; Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 85.
6. Г. Н. Раутиан. ЖТФ, 1951, 21, 597.
7. A. L. Sogem, C. N. Nelson. J. Opt. Soc. Am., 1953, 43, 689.

К. И. МАРХИЛЕВИЧ, В. И. ШЕБЕРСТОВ

КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РАЗЛИЧНЫХ СЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Для правильной оценки величины практически полезной светочувствительности фотографического материала имеет существенное значение выбор способа ее выражения, т. е. выбор критерия светочувствительности. За вековой период развития фотографии было предложено большое число разнообразных критериев светочувствительности, но до настоящего времени нет единого мнения о том, который из них является оптимальным для тех или иных целей. В результате мы имеем различные системы сенситометрии, в которых светочувствительность одинаковых типов фотографических материалов определяется при различных критериях (что делает результаты соответствующих испытаний трудно сравнимыми), и вопрос о выборе оптимального критерия светочувствительности продолжает оставаться остро дискуссионным.

В настоящей работе мы поставили задачу дать краткий обзор наиболее важных критериев светочувствительности, предложенных в разное время, более подробно остановиться на критериях, принятых в отечественной системе сенситометрии (ГОСТ 2817-50), подвергнуть рассмотренные критерии критическому обсуждению и высказать некоторые соображения о выборе оптимального критерия.

1. ОБЗОР КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Первым, в хронологическом порядке, критерием светочувствительности был порог почернения, использовавшийся в сенситометрических способах Варнерке [27] с 1880 г., Чепмана-Джонса [27] с 1901 г., Шейнера [2] с 1894 г., Эдера и Гехта [3] с 1919 г.

Следующим критерием была точка инерции, предложенная Хертером и Дриффилдом [1] в 1890 г. Этот критерий имел в сенситометрии широкое распространение и служил на пользу фотографии в течение весьма длительного времени, так, например, в отечественной системе сенситометрии он был заменен другими критериями только в 1950 г. Отметим также, что точка инерции, как критерий светочувствительности, использовалась не только в системе Хертера и Дриффилда, но и в некоторых других системах, например, Уоткинса [28] и Винна [28].

В 1928 г. Джонс и Рессел [4] предложили применение минимального полезного градиента в качестве критерия светочувствительности (этот критерий предлагался ранее и другими авторами [29, 30]), причем была рекомендована величина $g_{\text{мин}} = 0,2$.

В 1934 г. был опубликован германский стандарт DIN — 4512 [9], описывающий условия стандартного сенситометрического испытания. В этом способе в качестве критерия светочувствительности выбрана оптическая плотность, на 0,1 превышающая плотность вуали. В предложенном позднее способе Neo DIN [24] сохранен тот же критерий светочувствительности и изменены лишь условия проявления: они приведены к условиям проявления, принятым в способе ASA.

В 1947 г. был опубликован [10] американский сенситометрический стандарт ASA. По этому способу светочувствительность определяется при точке характеристической кривой, в которой градиент равен 0,3 среднего градиента, найденного для того случая, когда интервал экспозиций равен 1,5 (в логарифмическом выражении). Прибор для быстрого определения положения точки с величиной относительного градиента, равной 0,3 g , описан Тетлом [8]. Способы DIN, NeoDIN и ASA предназначены для маркировки негативных материалов для художественной фотографии.

Английский стандарт BS — 1380. 1947 и французский стандарт AFN—S—20. 1948 совпадают со стандартом ASA. Однако во Франции имеется еще стандарт для негативного материала для специальных целей, в котором критерием служит оптическая плотность 0,1 над оптической плотностью вуали, причем проявление проводится до определенного значения коэффициента контрастности.

В 1945 г. был предложен отечественный сенситометрический стандарт (ГОСТ 2817-45), несколько видоизмененный в 1950 г. (ГОСТ 2817-50).

В системе ГОСТ 2817-50 величины общей светочувствительности для всех материалов, кроме аэрофотографических, определяются при оптической плотности 0,2 над плотностью вуали, причем проявление производится до рекомендуемой величины коэффициента контрастности $\gamma_{\text{рек}}$, установленной для каждого типа материала. Для аэрофотографических материалов в системе ГОСТ 2817-50 за критерий светочувствительности принята оптическая плотность 0,85 над плотностью вуали, причем определяется наибольшая величина светочувствительности, но при условии, что величина γ находится в допустимых пределах и оптическая плотность вуали не превышает 0,3.

Помимо перечисленных выше критериев, используемых в различных сенситометрических системах, были предложены некоторые другие критерии, имеющие меньшее значение, но заслуживающие упоминания.

Так, например, в способе Вестона [31] светочувствительность определяется как обратная величина экспозиции, необходимой для получения оптической плотности, численно равной коэффициенту контрастности γ , получаемому при практическом проявлении. Если H_w — экспозиция, требуемая для получения оптической плотности $D = \gamma$, то число Вестона равно $4/H_w$.

Для определения светочувствительности аэрофотографических материалов Данхем [11] предложил принять за критерий светочувствительности оптическую плотность 0,6, при условии, что проявление производится до $\gamma = 0,8 \cdot \gamma_{\text{макс}}$.

Оригинальный критерий светочувствительности для аэрофотографических целей предложил в 1946 г. Гаулет [12, 13]. Он указал, что цель воздушной фотографии заключается в том, чтобы зарегистрировать максимальное количество мелких деталей и что числа светочувствительности должны быть пропорциональны обратным величинам экспозиций, требуемых для получения максимальной разрешающей способности $R_{\text{макс}}$. В соответствии с этим он указал, что светочувствительность аэропленки должна быть определена как величина, обратно пропорциональная наимень-

шей экспозиции, дающей или максимальную разрешающую способность $R_{\text{макс}}$, или определенную долю ее. Далее автор предлагает оценивать светочувствительность по величине экспозиции, соответствующей точке характеристической кривой, для которой разрешающая способность R составляет 90% от максимальной (т. е. $R = 0,9 \cdot R_{\text{макс}}$), причем автор считает полезным при построении изображения весь интервал экспозиций, в пределах которого $R \geq 0,9 R_{\text{макс}}$.

Наконец, следует упомянуть о предложениях выражать светочувствительность не одним числом, а двумя или несколькими. Так, Ромер, Маркокки и Бирнат [35], ссылаясь на более раннее исследование Кордонье [36], предложившего использовать несколько характеристик светочувствительности, приняли для определения светочувствительности два критерия, выражаемые двумя числами, а именно градиенты $g = 0,2 \gamma$ и $g = 0,5 \gamma$; поскольку рабочая γ была принята равной единице, величина первого градиента совпадает с величиной градиента Джонса. Ромер с сотрудниками указывают, что второй градиент, соответствующий большей экспозиции, можно применить при благоприятных условиях освещения с сюжетами умеренного контраста, а второй — в случаях обратного характера. Разность между логарифмами экспозиций, соответствующих двум предложенным градиентам, служит важной характеристикой эмульсии (ее области недодержек и ее светочувствительности) и может быть практически использована в разных случаях.

Мысль о выражении светочувствительности при двух критериях с использованием, в конкретных случаях съемки, светочувствительности при одном или при другом критерии (в зависимости от сюжета и условий освещения), заслуживает внимания. Несомненно, что в разных случаях съемки изображение может и должно строиться по-разному в смысле расположения его на характеристической кривой негативного материала. В одних случаях приходится помещать тени объекта, по необходимости, в более или менее далекой части области недодержек, в других же — целесообразно помещать их в область кривой с большими значениями градиента. Таким образом, желательно иметь хотя бы две величины, два числа, характеризующие светочувствительность.

Из изложенного обзора видно, что предложенные критерии светочувствительности многочисленны и весьма разнообразны. Это, несомненно, указывает на сложность проблемы светочувствительности с сенситометрической и практической точки зрения и наличие весьма различных мнений по данному вопросу.

2. ОБОСНОВАНИЕ И КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ. ПОРОГ ПОЧЕРНЕНИЯ И ТОЧКА ИНЕРЦИИ

Как уже было указано, в истории развития сенситометрии первым критерием светочувствительности был выбран порог почернения. Этот критерий, несомненно, является одним из наиболее просто обосновываемых и естественных, поскольку при помощи его характеризуется наименьшее количество освещения, еще способное произвести фотографическое действие на данном светочувствительном слое при данных условиях его химико-фотографической обработки. Однако в современных системах сенситометрии этот критерий не находит практического применения, что объясняется в основном двумя обстоятельствами.

Надо иметь в виду, во-первых, что в большинстве случаев порог почернения в фотографической практике оказывается бесполезным: построение

фотографически различаемого изображения начинается не при оптической плотности, едва заметно отличающейся от плотности вуали, и не при градиенте, очень близком нулю, но при каких-то более высоких оптических плотностях и градиенте. Порог почернения имеет непосредственное значение только для некоторых специальных случаев фотографии, когда требуется зарегистрировать малые количества освещения с тем, чтобы на фотографическом снимке можно было их только отличить от окружающего фона, не задаваясь целью получить снимок с хорошей градацией.

Надо иметь в виду также, что определение светочувствительности при пороге сопряжено со многими неудобствами и трудностями. Визуальное определение порога очень неточно и зачастую неопределенно, так как зависит от многих внешних и случайных, а также субъективных факторов (условия освещения при рассматривании почернения, чувствительность глаза, в частности, степень его адаптации и др.). Инструментальное определение порога, например, при помощи фотометра, лишь отчасти устраняет указанные трудности. Физико-химическое определение порога (например, путем определения количества проявленного серебра или путем подсчета числа проявленных зерен на единице поверхности) очень кропотливо и не имеет непосредственного отношения к фотографическому эффекту. Поэтому в тех случаях, когда порог почернения представляет несомненный интерес как критерий светочувствительности, целесообразно, нам кажется, определять светочувствительность не непосредственно при пороге, а при некоторой очень малой, но отчетливо наблюдаемой оптической плотности над порогом (например, при оптической плотности 0,05 или 0,1 над вуалью).

Большой интерес представляет точка инерции как критерий светочувствительности. Хертер и Дриффилд [1] первые обнаружили замечательное явление: пересечение на оси абсцисс продолжений прямолинейных участков характеристических кривых. Нитц позднее показал [14], что при наличии бромистого калия в проявителе общая точка пересечения сохраняется, но смещается на некоторую величину ниже оси абсцисс. Вопрос, обладают ли современные фотографические слои общей точкой пересечения продолжений прямолинейных участков, остается недостаточно исследованным, хотя один из нас недавно показал [15], что для некоторых отечественных негативных пленок наблюдается общая точка пересечения ниже оси абсцисс.

Это явление (наличие общей точки пересечения) еще не получило достаточно полной и надежной физико-химической интерпретации. Следует отметить, однако, что Х. С. Багдасарьян [16], основываясь на некоторых физико-химических представлениях о механизме образования скрытого изображения, вывел уравнение характеристической кривой, как кривой с точкой перегиба; из выведенного уравнения следует, что касательные в точках перегиба для семейства характеристических кривых, полученных при различных временах проявления, имеют общую точку пересечения, лежащую либо на оси абсцисс, либо ниже ее.

Выбор в качестве критерия светочувствительности общей точки пересечения продолжений прямолинейных участков характеристических кривых является, несомненно, закономерным и логически последовательным. Главным достоинством этого критерия является то, что при помощи его может быть выражена светочувствительность большой группы эмульсионных микрокристаллов, определяющих весьма важный участок характеристической кривой.

Способ определения светочувствительности при общей точке инерции постепенно получил широкое признание, вытеснив первоначальные спо-

собы, связанные с определением порога почернения. Однако при практическом использовании этот разумный по идее метод постепенно дискредитировал себя, что в значительной степени было связано с недостаточным пониманием этого метода и неумением правильно его использовать.

Первоначальные фотографические слои (в частности, те, с которыми работали Хертер и Дриффилд) почти не давали фотографической вуали и почти не имели области недодержек характеристической кривой. С развитием фотоэмульсионной техники поднималась светочувствительность фотографических слоев, но возрастала и фотографическая вуаль. Между тем при повышенной вуали, даже при отсутствии в проявителе свободного бромидов, точка инерции смещается с изменением продолжительности проявления (в одной из ранее опубликованных работ [18] был сделан вывод,

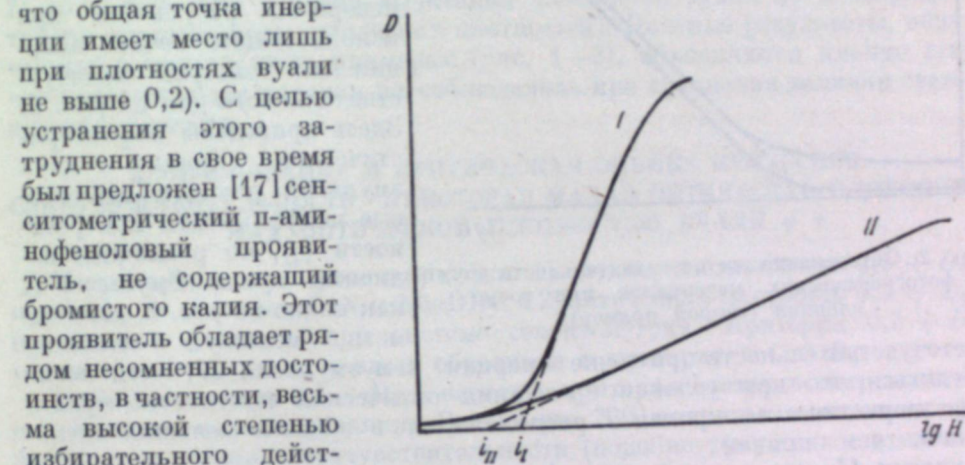


Рис. 1. Определение светочувствительности двух фотографических материалов при точке инерции (первый пример).

что общая точка инерции имеет место лишь при плотностях вуали не выше 0,2). С целью устранения этого затруднения в свое время был предложен [17] сенситометрический п-аминофеноловый проявитель, не содержащий бромистого калия. Этот проявитель обладает рядом несомненных достоинств, в частности, весьма высокой степенью избирательного действия [19], что важно для данных целей. Однако п-аминофеноловый проявитель почти не находит практического использования, и сенситометрические результаты, полученные с этим проявителем, мало говорят о практически полезных свойствах фотографического слоя. В связи с этим в сенситометрии стали широко применяться производственные проявители (или близкие им по составу), а с вуалью стали «бороться» путем вычитания ее оптической плотности из всех оптических плотностей характеристической кривой. Однако этот способ, не говоря уже о принципиальной беззукоризненности равномерного вычитания оптических плотностей вуали, редко приводил к положительным результатам и найти общую точку инерции являлось весьма затруднительным (несомненно, что в ряде случаев помогало своеобразное «искусство» опытных лаборантов, умевших при вычерчивании графика придать непокорной кривой требуемое направление).

Несмотря на указанные трудности, до недавнего времени определения светочувствительности при точке инерции продолжали широко и повсеместно применяться. Однако в практической работе обычно уже не отыскивали общую точку инерции, а ограничивались характеристической кривой при одной продолжительности проявления. Принципиальное затруднение с вычитанием вуали избегали таким образом, что вуаль вообще не вычитали и светочувствительность выражали по результатам единичного определения точки инерции в указанных условиях. Применение метода в таком виде, однако, принципиально неверно и легко может привести к нелепым результатам.

На рис. 1 приведены две характеристические кривые двух эмульсий I и II, причем, как это видно из рисунка, кривая I расположена левее кривой II, т. е. кривая I всеми своими точками лежит в области меньших экспозиций, чем кривая II. Очевидно, что эмульсия I обладает большей светочувствительностью, чем эмульсия II.

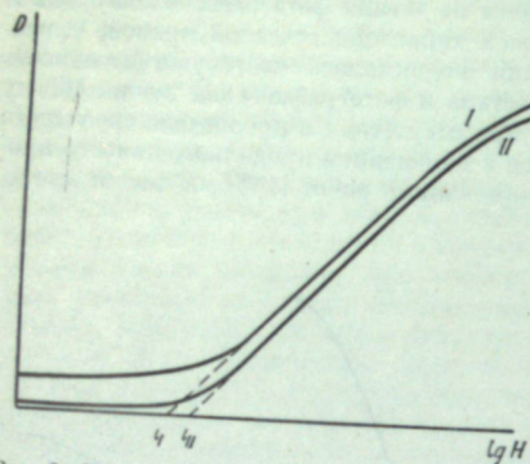


Рис. 2. Определение светочувствительности двух фотографических материалов при точке инерции (второй пример).

Определение светочувствительности при точке инерции дает для эмульсии I заметно меньшую величину светочувствительности, чем для эмульсии II.

Другой пример заведомо неверного результата при использовании точки инерции как критерия светочувствительности дан на рис. 2. Здесь приведены характеристические кривые двух эмульсий, дающих одинаковые коэффициенты контрастности (γ), но различные величины вуали. Эмульсия I, как видно из рис. 2, дала заметно меньшую величину светочувствительности при точке инерции, чем эмульсия II, хотя легко убедиться, что при условии вычитания оптических плотностей вуали, характеристическая кривая I расположится в области меньших экспозиций, чем кривая эмульсии II.

Наконец, на рис. 3 дано семейство характеристических кривых при различных продолжительностях проявления, причем при больших продолжительностях проявления величины γ уже уменьшаются. Как видно из этого рисунка, величины светочувствительности при точке инерции при продолжительном проявлении становятся колоссально велики, что связано с уменьшением γ и значительным увеличением оптических плотностей вуали.

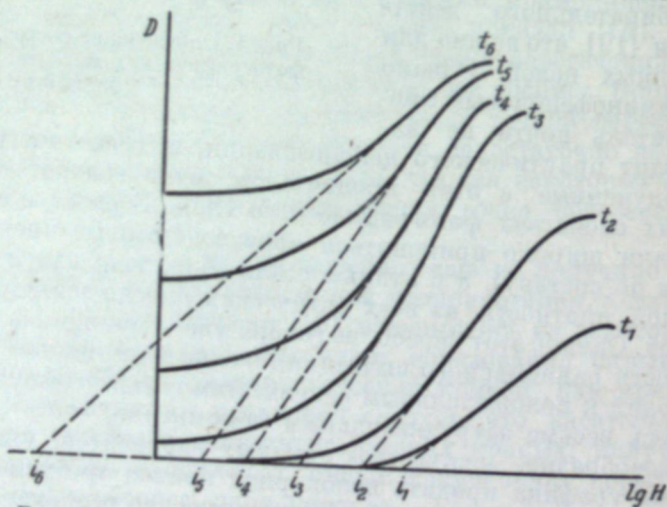


Рис. 3. Семейство характеристических кривых при различной продолжительности проявления (определение светочувствительности при точке инерции).

Из приведенных примеров (рис. 1—3) видно, что определение светочувствительности указанным способом легко приводит к нелепым и заведомо неверным результатам. В связи с этим, способ определения светочувствительности при точке инерции в том виде, как он применялся и как описан выше, постепенно изживал и дискредитировал себя. Естественно поэтому,

что когда был установлен государственный стандарт на сенситометрические испытания (ГОСТ 2817-45, замененный затем на ГОСТ 2817-50), от точки инерции, как критерия светочувствительности, отказались.

Однако мы полагаем, что точка инерции как критерий светочувствительности заслуживает самого серьезного внимания и имеет все права на существование, но при условии разумного использования этого критерия. В недавно опубликованной работе [15] один из нас уже указывал, что при известных условиях определение светочувствительности при точке инерции дает разумные и сопоставимые результаты. Условия эти заключаются в том, что определение светочувствительности при точке инерции должно производиться 1) при строгом соблюдении постоянства величин γ и 2) при строгом соблюдении постоянства величин D_0 (всего удобнее при $D_0 = 0$, т. е. при условии вычитания плотностей вуали из экспериментально определяемых оптических плотностей). Нелепые результаты, получаемые в приведенных примерах (рис. 1—3), объясняются именно тем, что указанные два условия не соблюдались при сравнении величин светочувствительности.

3. ОБОСНОВАНИЕ И КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ. НЕКОТОРАЯ МАЛАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ НАД ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ВУАЛИ

К критериям этого рода относятся: 1) оптическая плотность $0,1 + D_0$, принятая в системах DIN и NeoDIN, и 2) оптическая плотность $0,2 + D_0$, принятая в отечественной системе сенситометрии. Критерий $0,2 + D_0$ рассматривается ниже, а здесь обратимся к критерию $0,1 + D_0$.

Выбор плотности $0,1 + D_0$ в качестве критерия светочувствительности основывается на исследованиях Гольдберга [20] и связан с понятием эффективного порога светочувствительности (подобно тому, как с этим понятием связан минимальный полезный градиент).

В основу своих исследований в практической светочувствительности Гольдберг положил изучение способности фотографических слоев к передаче деталей яркости объекта съемки. Основываясь на собственных экспериментальных результатах, Гольдберг установил следующие минимальные требования к фотографическому изображению в отношении передачи им деталей яркости: в ярко освещенных участках объекта должны воспроизводиться различия яркостей 5% (соответственно минимальная деталь яркости $\Delta_1 = \lg \frac{B_1}{B_2} = 0,02$), в участках средней яркости 10% (минимальная деталь $\Delta_2 = 0,04$) и в тенях 25% (минимальная деталь $\Delta_3 = 0,1$). Для того чтобы позитивное изображение при рассматривании соответствовало оригиналу, в темных участках позитива минимальная деталь яркости должна быть такой же, как в темных участках объекта, т. е. $\Delta_3 = 0,1$. Из этого вытекает, как указывает Гольдберг [20], что практически можно пренебречь всеми почернениями негатива, значения которых не превосходят плотности вуали на 0,1. Как указывает далее Гольдберг, точка на характеристической кривой, соответствующая плотности $0,1 + D_0$, и определяет нижнюю границу практически используемой области кривой, т. е. положение эффективного порога светочувствительности. Не трудно видеть, что приведенные рассуждения и являются обоснованием критерия, принятого в системах DIN и NeoDIN.

Это обоснование, однако, недостаточно убедительно. Не подвергая здесь дискуссии вопрос о величине минимальной детали яркости (хотя этот вопрос сам по себе является дискуссионным), мы хотели бы обратить внимание на то, что определенная оптическая плотность (над плотностью вуали)

не может определять границу практически используемой области кривой — такая граница определяется величиной градиента кривой, но не оптической плотности. Правда, можно было бы ожидать, что точки характеристических кривых, соответствующие обоснованно выбранному минимальному полезному градиенту, с одной стороны, и плотности $0,1 + D_0$, с другой стороны, совпадут или, по крайней мере, будут смещены одна по отношению другой всегда на одну и ту же величину. Однако опыт показывает [6], что расхождения между числами светочувствительности, полученными при указанных двух различных критериях, могут быть значительными.

4. ОБОСНОВАНИЕ И КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ. МИНИМАЛЬНЫЙ ПОЛЕЗНЫЙ ГРАДИЕНТ И КРИТЕРИЙ ASA

Как уже упоминалось, использование в качестве критерия светочувствительности некоторого минимального полезного градиента предлагалось разными авторами, но наиболее полное обоснование это предложение получило в работе Джонса и Рессела [4, 32]. Основная идея способа связана с теорией тоновоспроизведения и заключается в том, что область недодержек характеристической кривой может быть использована, начиная с некоторой точки, в которой градиент достигает некоторой определенной величины (минимальный полезный градиент).

Авторы указывают, что для правильного тоновоспроизведения градиент воспроизведения должен быть равен единице. Поэтому, если в позитиве градиент $g_n = 2$, то в негативе он должен быть $g_n = 0,5$. Однако, по мнению авторов, допустимо некоторое «сжатие контраста», и они предлагают меньшее значение градиента негатива. В отношении кинематографии (речь идет о «черно-белой», но не цветной кинематографии), на основании изучения большого числа негативов и позитивов, было установлено, что величина минимального полезного градиента лежит в пределах 0,2—0,3. Оказалось, что это значение градиента является подходящим также для любительской фотографии. В конечном результате была предложена величина минимального полезного градиента $g_{\text{мин.}} = 0,2$. Дальнейшим развитием идеи минимального полезного градиента явился критерий ASA, обоснование которого было произведено Джонсом [5] в результате исследований практической светочувствительности путем статистической оценки качества изображений. Сущность исследований Джонса заключалась в следующем.

Практическая светочувствительность, вообще говоря, определяется в условиях практического использования фотоматериала, посредством пробных съемок и на основе качества получаемых негативов, оцениваемых обычно по качеству отпечатков. Поскольку естественные объекты съемки чрезвычайно разнообразны и непостоянны по условиям освещения, обычно создается искусственный тест-объект для съемки в виде макета типичного натурального сюжета с заданными условиями освещения. В первой своей работе Джонс в качестве объекта съемки использовал диапозитив с интервалом оптических плотностей 1,5, полученный с негатива объекта, достаточно богатого деталями. В более позднем исследовании [6] фотографировались еще два сюжета (также в виде диапозитивов) с интервалами оптических плотностей 1,08 и 2,00. С диапозитивов делались снимки на исследуемых негативных материалах (всего было исследовано 17 материалов) с различными экспозициями. С каждого негатива изготовлялся наилучший, какой только можно было получить, позитив на бумаге. Полученные

позитивы располагались для оценки в ряд, в порядке, соответствующем порядку возрастания экспозиции негатива. Оценка производилась статистически, причем для этого было привлечено 200 наблюдателей. Имея перед собой ряд отпечатков, каждый наблюдатель выбирал из них «и е р в ы й превосходный отпечаток», т. е. превосходный отпечаток с негатива, полученного при н а и м е н ь ш е й экспозиции. После этого определялось среднее арифметическое из 200 определений, т. е. среднее значение номера того негатива, с которого получается первый превосходный отпечаток. Очевидно, что этот номер количественно характеризует практическую светочувствительность: чем меньше этот номер, тем выше светочувствительность, так как при тем меньшей экспозиции получается тот негатив, с которого можно получить отпечаток совершенного качества.

Понятно, что описанная процедура определения практической светочувствительности чрезвычайно трудоемка, поэтому Джонс поставил задачу, определить сенситометрический критерий, который бы согласовался с результатами оценки практической светочувствительности.

В первой работе [5] вместе с диапозитивом объекта снималась серая шкала, строилась характеристическая кривая для первого превосходного негатива (т. е. для того негатива, с которого был получен первый превосходный отпечаток), на ней находилась точка, соответствующая наиболее темному месту объекта, и находилась экспозиция, соответствующая этой точке. Исследуя результаты подобных построений и взяв средние значения g и \bar{g} для четырех исследованных материалов, Джонс пришел к установлению критерия:

$$g = 0,3 \cdot \bar{g}.$$

В более поздней работе [6] практическая светочувствительность определялась на основании промеров оптических плотностей наименьших по чернений в первых превосходных негативах. Затем определялась светочувствительность для тех же почернений из найденных по характеристическим кривым величинам градиента в соответствующих точках кривых и величинам среднего градиента. При этом следует подчеркнуть, что средний градиент для всех трех сюжетов (с интервалами плотностей 1,5; 1,08 и 2,00) определялся одинаково, а именно, для интервала логарифмов экспозиций, равного 1,5. Среднее значение коэффициента $K' = g/\bar{g}$ было по-прежнему равно 0,3, но отклонения от среднего значения были больше, чем в первом исследовании (достаточно указать, что наименьшее значение K было 0,207, а наибольшее 0,372). Тем не менее авторы пришли к утверждению, что полученные результаты достаточны для обоснования величины относительного градиента $g = 0,3 \cdot \bar{g}$, одинакового для различных сюжетов и различных условий проявления негативов.

Обращаясь к оценке рассматриваемых здесь критериев, мы хотели бы прежде всего отметить, что идея использования минимального полезного градиента в качестве критерия светочувствительности заслуживает внимания. Однако осуществление этой идеи встречает серьезные трудности.

Особенно затруднительным является выбор величины минимального полезного градиента. Эта величина, несомненно, зависит от многих факторов и, в первую очередь, от выбора позитивного материала, от характера сюжета съемки, от условий освещения и от задач, которые ставит фотограф при съемке. Мы не можем согласиться, что для всех негативных материалов и для всех случаев съемки допустимо взять одну и ту же величину минимального градиента. При одном и том же сюжете величина минимального градиента, несомненно, будет меняться при переходе от одного

номера фотобумаги к другому (в особенности, если для сравнения взять крайние номера бумаг). Во всех случаях, когда фотограф хочет изменить восприятие сюжета на отпечатке, по сравнению с непосредственным восприятием при наблюдении (например, увеличение видимости в аэрофотографии, или, напротив, устранение некоторых деталей светотени в портретной фотографии), величина минимального полезного градиента не может оставаться стандартной. Значительная и трудоемкая работа Джонса с сотрудниками, нам кажется, еще не решает вопроса во всей его полноте. Остается, например, неясным, справедливы ли будут сделанные выводы в приложении к резко различающимся по интервалу яркостей и по характеру сюжета съемки, тем более, что работы Джонса относились только к художественной фотографии.

Статистический метод выбора величины минимального градиента также вызывает некоторые сомнения. Следует указать прежде всего, что метод, использованный Джонсом [5], является статистическим только в отношении качества изображений и определения первого превосходного негатива и вытекающей отсюда величины светочувствительности. Статистический метод был осуществлен в работе Джонса и Нельсона [6] в отношении также фотоматериалов и условий обработки. Но ни в первой, ни во второй работах он не был осуществлен в отношении объектов съемки, которых в первой работе [5] был только один, а во второй работе [6] — два. Между тем очевидно, что в своей полноте статистический метод предполагает, в первую очередь, статистическое множество объектов съемки. Аналогичное замечание, заметим попутно, относится также к исследованию Гильтпольда [25], который исследовал ограниченное число объектов съемки. Таким образом, полученные результаты и выводы из них поневоле носят случайный и недостаточно убедительный характер. Следует указать также, что полученные выводы в указанных работах не подвергаются какому-либо теоретическому анализу и обоснованию. Между тем, нам кажется, любые статистические результаты становятся полностью убедительными тогда, когда исследуемые статистическим методом связи подвергаются какому-то теоретическому объяснению и осмысливанию, только тогда появляется уверенность, что обнаруженные связи действительно существуют, относясь к какому-то определенному кругу явлений, только тогда они могут быть уверенно практически использованы. В противном случае (а к такому случаю, нам кажется, относятся работы Джонса и выводы из них) никогда не может быть уверенности, что в любом следующем случае, при любом малейшем изменении условий опыта или практического использования останутся в силе ранее сделанные выводы.

Следует указать далее, что критерии, предложенные Джонсом, ориентируют фотографа на расположение сюжета съемки в нижней части характеристической кривой, но, как мы покажем ниже, целесообразность подобной ориентации является дискуссионной.

В заключение этого параграфа следует указать на некоторые работы, в которых светочувствительность, определенная при рассмотренных выше критериях (точка инерции, плотность $0,1 + D_0$, минимальный градиент, критерий ASA), сравнивалась с практической светочувствительностью по методу Джонса. Весьма примечательно, что эти работы не привели к какому-либо определенному выводу. В работах немецких исследователей [24, 25] лучшим, в смысле приближения результатов к практической светочувствительности, был признан критерий DIN, но в других работах [6, 26] — критерий ASA; прочие критерии предполагались также, по данным разных исследований, в различной последовательности в отношении их соответствия с практической светочувствительностью.

5. ОБОСНОВАНИЕ И КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ. НЕКОТОРАЯ ТОЧКА В ПРЯМОЛИНЕЙНОМ УЧАСТКЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Рассмотренные выше критерии (за исключением точки инерции) относились к той или иной точке характеристической кривой, лежащей в области недодержек. Выбор подобных критериев основан на представлении, что изображение должно строиться, начиная с области недодержек, что основное требование при выборе экспозиции состоит в том, чтобы поместить самые глубокие тени в то или иное место кривой, соответствующее выбранному критерию.

В ряде случаев, однако, за критерий светочувствительности выбирается некоторая оптическая плотность, лежащая в прямолинейном участке характеристической кривой. Мы уже упоминали о критерии Данхема [11], предложенном для оценки светочувствительности аэрофотографических материалов. Упомянулся также критерий $0,85 + D_0$, принятый в отечественной системе сенситометрии для аэрофотографических материалов. Однако подобные критерии могут быть с успехом применены не только к астро- или аэрофотографическим материалам, но и ко многим другим. Так, например, они могут быть использованы при записи трансверсальной фонограммы, которая характеризуется оптической плотностью немодулированной дорожки (паузы) или, приблизительно, оптической плотностью записи низкой частоты. Далее следует упомянуть о применимости этих критериев к пленкам для контрастирования, поскольку при контрастировании принципиально не используется область недодержек. Сюда можно отнести фототехнические материалы для репродукции штриховых оригиналов, поскольку при получении штриховых негативов желательнее достигнуть определенной плотности фона.

Особо важным является вопрос о применении рассматриваемых критериев для целей кинематографии. Экспонетрический расчет при кинематографических съемках производится обычно по сюжетно-важной части сцены, всего чаще по лицу главного актера. В этом случае при построении изображения исходят не из того, чтобы поместить тени в нижнюю часть характеристической кривой, но из того, чтобы поместить сюжетно-важную часть объекта в определенную точку прямолинейного участка характеристической кривой. Следовательно, является рациональным определять светочувствительность при той точке характеристической кривой, которая по оптической плотности соответствует желательной величине оптической плотности сюжетно-важной детали на негативе. Подобный способ экспонетрического расчета в кинематографии применяется повседневно, он рассматривается, в частности, в работе В. Г. Пелля [21], который указывает на целесообразность использования в кинематографии в качестве критерия светочувствительности именно некоторой оптической плотности, лежащей в прямолинейном участке характеристической кривой.

Для различных рассмотренных выше видов фотографии (кинематография, аэрофотография, запись трансверсальной фонограммы и др.) оптимальная оптическая плотность, лежащая в области прямолинейного участка характеристической кривой, та плотность, ориентируясь на которую надо вести экспонетрический расчет, будет иметь различные числовые значения. В связи с этим возникает мысль о необходимости установления ряда критериев светочувствительности, отвечающих прямолинейному участку характеристической кривой, но различных для различных видов фотографии. Использование в одной системе

сенситометрии многочисленных критериев, конечно, чрезвычайно громоздко и неудобно. Однако, как будет показано ниже, нет никакой необходимости установления разнообразных критериев, относящихся к прямолинейному участку характеристической кривой, поскольку все они могут быть сведены к одному критерию, а именно — к точке инерции.

6. ОБОСНОВАНИЕ И КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ. КРИТЕРИЙ $D = 0,2 + D_0$

Критерий $D = 0,2 + D_0$ принят в отечественной системе сенситометрии (ГОСТ 2817-50) при оценке светочувствительности всех светочувствительных материалов, кроме аэрофотографических. Обоснование этого критерия было дано в работе С. С. Гилева [22].

С. С. Гилев в своей работе подчеркивает, что предпринятое им исследование ставило задачей выбор единого критерия светочувствительности, удовлетворяющего требованиям как художественной фотографии, так и различных технических применений фотографии. Автор далее утверждает, ссылаясь на работы Гольдберга и Джонса, что «наилучшая передача различий яркости объекта на снимке наблюдается в том случае, когда для получения негативного изображения используется начальный участок характеристической кривой. Следовательно, точка, выбираемая в качестве критерия светочувствительности, должна лежать в этом участке».

В дальнейшем ходе рассуждений С. С. Гилев принимает, что должен быть обеспечен градиент воспроизведения $g_n = 1$. Принимая во внимание, что понижение контраста в камере, согласно собственным экспериментальным результатам, $K = 0,7$, автор приводит равенство:

$$g_n = K \cdot g_{\text{нег}} \cdot g_{\text{поз}} = 0,7 \cdot g_{\text{нег}} \cdot g_{\text{поз}} = 1.$$

Для контрастности позитивного материала принимается $g_{\text{поз}} = 2,0$ (что приблизительно соответствует коэффициенту контрастности γ позитивной пленки или фотобумаги). Откуда:

$$g_{\text{нег}} = \frac{1}{K \cdot g_{\text{поз}}} = \frac{1}{0,7 \cdot 2} = 0,7.$$

Следовательно, по мнению С. С. Гилева, за критерий светочувствительности надо выбрать точку характеристической кривой, обладающую градиентом $g_{\text{нег}} = 0,7$. Однако определение светочувствительности по некоторой оптической плотности проще, удобнее и точнее, чем по некоторому значению градиента. Поэтому делается попытка установить наличие некоторой определенной зависимости, одинаковой для различных материалов, между величинами градиента и плотности.

Ссылаясь на исследование Лютера, Гилев предполагает, что в области начального участка характеристических кривых различных материалов некоторому значению оптической плотности соответствует постоянное значение градиента. Автор приводит некоторые экспериментальные материалы относительно связи между $D + D_0$ и g . Для сравнения были взяты различные панхроматические и инфрахроматические материалы (типа аэропленок) с коэффициентами контрастности от 1,6 до 2,7 (в среднем $\gamma = 2,02$), всего в количестве 15 образцов. Градиент $g_{\text{нег}}$ характеристических кривых исследованных материалов в точках, соответствующих оптической плотности $0,2 + D_0$, лежал в пределах от 0,65 до 0,82 и в среднем

составлял 0,74. Автор указывает еще, что для группы киноматериалов с малой γ также получилась величина $\sim 0,7$. На основании сказанного С. С. Гилев рекомендует плотность $D = 0,2 + D_0$ в качестве критерия светочувствительности.

Во второй части своей работы в первой серии опытов С. С. Гилев приводит экспериментальные результаты сопоставления величин практической светочувствительности и величин светочувствительности использованных фотоматериалов при различных критериях (было использовано шесть фотоматериалов, проявленных соответственно до $\gamma = 0,95 - 1,20 - 1,60 - 1,95 - 2,20 - 2,20$). В другой серии опытов использовалось большое число материалов, но только для четырех из них указаны значения γ , равные 2,0; 2,1; 2,1 и 2,4; отклонения в величинах светочувствительности практической и при градиенте $D_0 + 0,2$ в большинстве случаев не превышали 10—15%. Из полученных результатов следует вывод, что величины светочувствительности при критерии $0,2 + D_0$ хорошо согласуются с величинами практической светочувствительности лучше, чем при других критериях. В заключительной части статьи С. С. Гилев утверждает, что плотность $0,2 + D_0$ может быть принята в качестве единого критерия светочувствительности материалов как для технической, так и художественной фотографии.

Нам кажется, однако, что указанное утверждение С. С. Гилева и приведенные обоснования его не являются достаточно убедительными, если даже принять то дискуссионное положение, что изображение надо ориентировать на область недодержек. Сопоставление величин g и D было произведено С. С. Гилевым, как можно понять из статьи, главным образом для высококонтрастных материалов типа аэропленок и поэтому, если даже признать, что выполненное сопоставление величин g и D дает убедительные результаты для аэропленок, нет никаких серьезных оснований перенести его к другим типам фотографических материалов. Механическое перенесение результатов на другие материалы не только не обосновано, но может привести в некоторых случаях к абсурду. Так, например, известно, что кинонегативные пленки проявляются до $\gamma_{\text{рек}} = 0,65$ и градиент $g_{\text{нег}} = 0,7$ в некоторых случаях вообще не достигается и, следовательно, если бы было справедливо утверждение С. С. Гилева, что для всех фотоматериалов плотность $0,2 + D_0$ соответствует градиенту 0,7, это означало бы, что при проявлении кинонегативных пленок до $\gamma = 0,65$ невозможно достичь оптической плотности $0,2 + D_0$ (что является явным абсурдом). В действительности, очевидно, отношения между g и D зависят от формы и размеров области недодержек и для различных фотоматериалов должны быть различными.

Экспериментальное сопоставление величин практической светочувствительности и светочувствительности при различных критериях, выполненное С. С. Гилевым, также по нашему мнению, не может служить убедительным доводом для принятия плотности $0,2 + D_0$ за критерий светочувствительности для любых кинофотоматериалов. Приведенные в статье [22] результаты указанного сопоставления, как уже отмечалось, относятся к высоким значениям γ (в одном случае от 0,95 до 2,20 — в среднем $\gamma = 1,7$, в другом — от 2,0 до 2,4). Ни одно из использованных значений γ не может быть отнесено к кинонегативным пленкам, к пленкам для звукозаписи интенсивным методом и некоторым другим, а значение $\gamma = 2,40$ вообще не имеет практического значения, за исключением некоторых специальных случаев съемки.

Из изложенного выше, нам кажется очевидным, что критерий $0,2 + D_0$ имеет некоторые, хотя и недостаточно убедительные обоснования для

аэрофотографических материалов, не имеет никаких серьезных обоснований в приложении ко всем другим материалам. Между тем критерий $0,2 + D_0$ принят государственным стандартом (ГОСТ 2817-50) для всех кинофотома- териалов, кроме аэрофотографических (!).

7. ОБОСНОВАНИЕ И КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ. КРИТЕРИЙ $D = 0,85 + D_0$

Как уже было упомянуто выше, при построении отечественной системы сенситометрии была поставлена задача, найти единый критерий светочув- ствительности, пригодный для всех видов фотографии, как художественной, так и технической, причем, по мнению С. С. Гилева [22], таким критерием является оптическая плотность $0,2 + D_0$. Однако принцип единого кри- терия в системе ГОСТ 2817-50 не выдержан и для аэрофотографических материалов за критерий светочувствительности принята оптическая плот- ность $0,85 + D_0$.

Первоначальный выбор этого критерия основывался на том, что при статистическом исследовании негативов оптическая плотность $0,85 + D_0$ удовлетворительно характеризовала среднюю плотность нормального аэро негатива. Как указывают Г. А. Истомин и В. Я. Михайлов [33], «вы- ражение светочувствительности аэро пленок по плотности $0,85$ над вуалью принято на основании работ Т. А. Стратоновой и А. А. Кузнецовой (1938— 1940). Предложение исходило из того, что эта величина удовлетворительно характеризует среднюю плотность нормального негатива, удовлетворяю- щего требованиям дешифрирования». Статистические данные о средней плотности аэро негативов были опубликованы также В. Я. Михайловым [34], экспериментально установившим, что для хороших аэро негативов средняя оптическая плотность лежит в пределах от $0,7$ до $1,0$ и в среднем равна $0,85$ (над вуалью).

Позднее, помимо указанного статистического обоснования, были най- дены дополнительные и более веские доводы в пользу принятия критерия $0,85 + D_0$ для аэрофотографических материалов.

Как понятно из общих соображений, при получении аэро негатива яв- ляется особенно важным размещение яркостей аэро ландшафта в той части характеристической кривой, где обеспечивается наилучшее воспроизведе- ние мелких деталей, т. е. всего лучше воспроизводятся различия яркостей мелких деталей и их форма. Между тем, как показал Г. А. Истомин [23], используя оригинальную методику, позволяющую оценивать воспроизведение мелких деталей с различной яркостью, наилучшее воспроизведение мелких дета- лей обеспечивается при условии размещения соответствующих яркостей в средней части прямолинейного участка характеристической кривой. Исследование показало вместе с тем, что наибольшую разрешающую спо- собность фотографический слой дает при оптических плотностях, соответ- ствующих приблизительно средней части характеристической кривой.

Таким образом, те детали фотографического изображения, которые рас- полагаются в средней части характеристической кривой, обеспечиваются возможностью наилучшего воспроизведения как в отношении различения яркостей (поскольку здесь достигается максимальная величина градиента $g_{\max} = \gamma$), так и в отношении сохранения формы мелких деталей (посколь- ку в этой области характеристической кривой достигается наибольшая раз- решающая способность фотографического слоя). Очевидно, производя аэро- экспонетрический расчет таким образом, чтобы средние по яркости де- тали аэро ландшафта поместить в среднюю часть характеристической кри- вой, мы обеспечиваем оптимальное фотографическое воспроизведение этих

деталей. Поскольку оптическая плотность $0,85 + D_0$ располагается в боль- шинстве случаев близко от середины характеристической кривой, выбор этой плотности в качестве критерия светочувствительности для аэрофото- графических материалов является обоснованным.

Однако этот критерий может иметь значение не только для аэрофото- графии, но и для художественной кинематографии, поскольку, как ука- зывает В. Г. Пелль [21], оптическая плотность сюжетно важных деталей (например, лица актеров) оптимальных кино негативов в среднем равна $0,9$, т. е. также располагается в средней части характеристической кривой.

8. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО КРИТЕРИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Выше мы подвергли критическому рассмотрению наиболее важные, находившие применение или применяющиеся в настоящее время критерии светочувствительности. Здесь мы считаем должным высказать некоторые соображения о выборе оптимального критерия. Необходимо предваритель- но остановиться, однако, на вопросе, какие требования должны быть предъ- явлены к оптимальному критерию и чем должен определяться его выбор.

Общераспространенным является мнение, что выбор критерия светочув- ствительности обусловлен задачами экспонетрического расчета, что именно практические требования решения экспонетрической задачи определяют выбор критерия светочувствительности. Действительно, как справедливо указывает Г. А. Истомин в одной из своих работ [23], общий ход решения экспонетрической задачи, оценка яркости и освещенности объекта, а также коэффициента светоотдачи фотоаппарата, зависят от вы- бора критерия светочувствительности. Однако, как мы постараемся пока- зать ниже, выбор оптимального критерия светочувствительности не может диктоваться только условиями решения экспонетрической задачи. Про- следим вначале на некоторых примерах связь между экспонетрическим расчетом и критерием светочувствительности.

Как указывает Г. А. Истомин [23], возможны два принципиально раз- личных подхода к решению экспонетрической задачи; с одной стороны, оценка минимальной яркости объектов и, в связи с этим, определение свето- чувствительности при некотором минимальном полезном градиенте или минимальном почернении над вуалью, а с другой стороны — определение средней яркости фотографируемых объектов и определение светочувстви- тельности при некоторой точке средней части характеристической кривой. Критикуя первый подход к экспонетрическому расчету, Г. А. Истомин, в частности, приводит следующие соображения: как показывают измере- ния, освещенность в тени примерно одинакова как при безоблачной, так и пасмурной погоде, следовательно, если ориентироваться на нормальное экспонирование даталей в тенях, выдержка при пасмурной и безоблачной погоде должна быть одинаковой. Однако, как указывает Г. А. Истомин, любой фотограф знает, что при пасмурной погоде и прочих равных усло- виях выдержка должна быть значительно увеличена.

Рассмотрим несколько внимательнее последний довод Г. А. Истомина. Обратимся к рис. 4, где дана характеристическая кривая фотоматериала и интервалы яркостей фотографируемого сюжета при пасмурной (А) и при безоблачной (Б) погоде. Выбор выдержки, очевидно, зависит от того, какую фотографическую задачу мы ставим при съемке. Если мы должны вос- произвести детали во всем интервале яркостей, то при безоблачной погоде мы должны поневоле поместить тени в область недодержек характери- стической кривой и, следовательно, в этом случае критерий, отнесенный к об- ласти недодержек, позволит произвести правильный экспонетрический

расчет. Ставя ту же задачу при съемке в пасмурную погоду, мы можем, увеличив выдержку, поместить тени и все другие детали в среднюю часть характеристической кривой (в область оптимальной передачи), в этом случае для экспонетрического расчета будет полезна величина светочувствительности, определенная при критерии в средней части характеристической кривой. Если же выдержка по техническим причинам не может быть увеличена, то и при пасмурной погоде мы должны будем ориентировать тени в область недодержек. Изменим, однако, условия нашей задачи и допустим, что нам нужно воспроизвести только детали, находящиеся в тени. Если освещенность в тени при безоблачной и пасмурной погоде действительно одинакова, то выдержка в данном случае, несомненно, должна быть

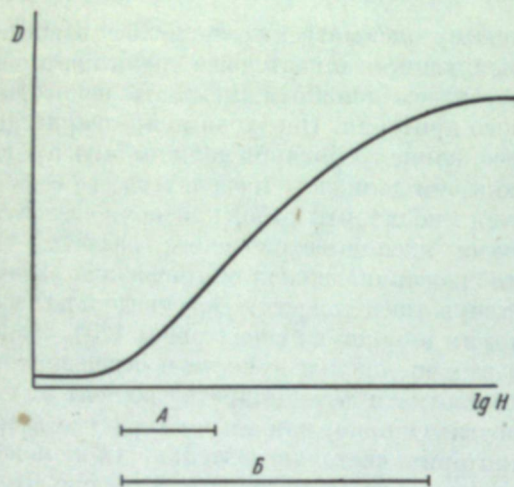


Рис. 4. Характеристическая кривая фотографического материала и интервалы яркости фотографируемого сюжета при пасмурной (А) и при безоблачной (В) погоде

светочувствительности, определенные при различных критериях, — в одном случае при критерии, относящемся к области недодержек, и в другом случае при критерии в прямолинейном участке характеристической кривой.

В связи с изложенным встает принципиальный и общий вопрос: возможно ли найти единый критерий светочувствительности, пригодный для всех случаев фотографирования и всех видов фотоматериалов? Можно было бы привести множество примеров, показывающих, как разнообразны условия использования фотоматериалов и как различны те фотографические задачи, которые при этом ставятся. Так, например, при некоторых видах научной фотографии, съемка производится при очень слабом освещении, причем важно зарегистрировать только пороги почернения. В художественной фотографии и кинематографии имеет важное значение передача многих деталей, различающихся по яркости, с выделением наиболее важных в сюжетном отношении. В аэрофотографии необходимо получить максимальное количество информации. При фотографической записи звука необходимо руководствоваться требованиями качества звуковоспроизведения. При репродуцировании чертежей и других штриховых оригиналов необходимо достичь на негативе некоторой, достаточно большой плотности фона. Из приведенных примеров, число которых можно было бы значительно увеличить, мы видим, как разнообразны принципы

одинаковой как при пасмурной, так и безоблачной погоде, и ссылка Г. А. Истомина на опыт «любого фотографа» не имеет силы. Если это допускает уровень освещенности теневых деталей, мы можем поместить их в прямолинейный участок характеристической кривой (с целью оптимального различения этих деталей), но при недостаточной освещенности мы вынуждены будем поместить их в область недодержек.

Таким образом, как видно из приведенных примеров, при решении одной и той же экспонетрической задачи при различной погоде потребуются величины

построения фотографических изображений в зависимости от их характера и назначения. В связи с этим может возникнуть мысль, что требуемое число критериев светочувствительности должно быть очень велико, поскольку экспонетрическая задача в разнообразных случаях фотографии решается очень различно. Однако совершенно очевидно, что практически невозможно иметь такое большое число критериев, сколько существует применений фотографии и типов фотографических материалов.

В связи с этим возникает пессимистическая мысль, что мы находимся в известном рода тупике: установление большого числа критериев непрактично, а единый критерий или малое число критериев могут удовлетворить только малое число применений фотографии.

Мы думаем, однако, что этот тупик, это, казалось бы, неразрешимое противоречие, возникает в результате неправильного подхода к самому понятию критерия и к условиям его выбора. Приведенные выше рассуждения велись с точки зрения распространенного мнения, что выбор критерия светочувствительности обусловлен задачами экспонетрического расчета, что именно требования решения экспонетрической задачи определяют выбор критерия. В действительности, однако, при выборе критерия мы должны исходить из более широких и более общих задач, чем только возможность решения той или другой экспонетрической задачи. Несомненно, что критерий светочувствительности должен быть выбран таким, чтобы экспонетрический расчет можно было производить легко и удобно и чтобы этот расчет позволял получать фотографические снимки высокого качества. Но выбор критерия не может определяться только задачами экспонетрического расчета. Выбирая критерий светочувствительности, мы должны в первую очередь думать не о том, как и какая экспонетрическая задача будет решаться при использовании этого фотоматериала, а о том, как лучше и проще всего характеризовать какими-то числами светочувствительность фотографического слоя, присущую ему независимо от того, для каких практических целей и в каких условиях он будет использован.

Фотографические свойства материала наиболее полно и единообразно выражаются характеристической кривой. Для подавляющего большинства фотографических съемок (если исключить процессы обращения) практически важными являются две области характеристической кривой: область пропорциональной передачи и область недодержек. Во многих случаях наиболее выгодно располагать фотографическое изображение (или во всяком случае его сюжетно важные детали) в прямолинейном участке характеристической кривой, но нередко фотограф предпочитает или бывает вынужденным (например, при недостаточном освещении) расположить изображение в области недодержек. Исходя из сказанного, становится понятным, что маркировка (в отношении величины светочувствительности) любого фотографического материала должна быть такой, чтобы фотограф мог разумно использовать фотоматериал как в одном, так и в другом случае, т. е. фотограф должен уметь решить экспонетрическую задачу, ориентируясь в одном случае на область пропорциональной передачи, а в другом случае — на область недодержек. Следовательно, задача отыскания оптимального критерия светочувствительности сводится к нахождению двух критериев: одного, отнесенного к области пропорциональной передачи, и другого, отнесенного к области недодержек характеристической кривой. Рассмотрим последовательно вопрос об оптимальном критерии для каждой из этих двух областей характеристической кривой.

Мы уже видели, что оптимальная передача деталей изображения наблюдается при условии расположения их приблизительно в средней

части прямолинейного участка характеристической кривой, чему в случае аэропленок приблизительно соответствует оптическая плотность $0,85 + D_0$. В связи с этим, казалось бы, наиболее разумно плотность $0,85 + D_0$ выбрать за критерий, характеризующий область пропорциональной передачи. Однако этот критерий не является оптимальным для характеристики прямолинейного участка характеристической кривой. Величина $0,85 + D_0$ является оптимальной не для всех случаев фотографии: мы уже видели, например, что для астрофотографических целей Данхем рекомендует $D = 0,6$, а для кинематографии рекомендуется [21] величина $D = 0,9$, между тем все эти величины будут недостаточно велики при репродуцировании штриховых оригиналов и т. д. Следовательно, пытаясь взять за критерий светочувствительности какую-то плотность над плотностью вуали, мы неизбежно должны были бы для различных видов фотографии устанавливать различные критерии и неизбежно пришли бы к установлению множества критериев, хотя и отнесенных к одной области характеристических кривых. В действительности, очевидно, мы должны выбрать такой критерий, который характеризует не одну какую-то точку прямолинейного участка характеристической кривой, а весь участок в целом. Таким критерием [15] является точка инерции.

Как уже указывалось [15], величина светочувствительности S_i , определенной при точке инерции, характеризует относительную светочувствительность слоя (при определенном значении γ), и она, вместе с тем, пригодна для любого экспонетрического расчета, относящегося к прямолинейному участку характеристической кривой, поскольку между величинами S_i и S_d существует простая и строгая зависимость:

$$S_d = S_i \cdot 10^{-d/\gamma}$$

Оптимальная плотность на прямолинейном участке характеристической кривой, на которую надо ориентироваться при экспонетрическом расчете, может быть различной для различных случаев съемки. Но достаточно знать величины S_i и γ , чтобы, используя приведенную формулу, можно было производить экспонетрический расчет по отношению к любой плотности d , лежащей на прямолинейном участке и представляющей наибольший интерес для данного вида съемки.

К достоинствам точки инерции (i), как критерия светочувствительности, сравнительно с заданной плотностью d , относится также то, что с изменением γ величины S_i изменяются значительно меньше, чем величины S_d (что понятно, поскольку из двух точек, лежащих на одной прямой, точка i лежит ближе к началу прямой, чем d). Следовательно, ошибки, происходящие из неправильного определения светочувствительности в том отношении, что светочувствительность определяется не при строго постоянном значении γ , будут значительно меньше при определениях светочувствительности при критерии i , чем при критерии d .

Обратимся теперь к выбору критерия для характеристики светочувствительности, относящейся к области недодержек. К сожалению, мы еще не знаем надежной формулы, которая связывала бы область недодержек и прямолинейной части характеристической кривой, не знаем мы и надежной формулы, математически выражающей только область недодержек. В связи с этим выбор критерия, позволяющего получать величины светочувствительности, пригодные (при помощи соответствующего пересчета), для экспонетрического расчета на любую заданную оптическую плотность (или заданный градиент) в области недодержек, не представляется возможным. Тем не менее, нам кажется, возможно найти критерий, приближенно характеризующий область недодержек.

Сюжетно важные детали изображения часто помещаются в область недодержек вынужденно, при недостатке освещения. При этих условиях фотографу важно знать предельные возможности используемого фотоматериала, определяемые порогом почернения. Правда, с негативного изображения при пороге не может быть получено удовлетворительного отпечатка в обычных условиях, но фотограф в случае необходимости может подобрать особые условия использования подобного негатива (путем усиления негатива или подбора особо контрастной фотобумаги и т. п.). Но, что особенно важно, фотограф, зная светочувствительность материала при пороге, будет знать, что это — предел возможностей использования материала; при практической работе он будет стремиться дать несколько большее освещение светочувствительному слою при съемке, т. е. постарается, если это возможно по условиям освещения, ориентировать экспозицию на какие-то плотности, лежащие выше порога.

Следовательно, второй точкой, рекомендуемой нами при выборе критерия светочувствительности, является порог почернения. Поскольку, однако, как уже указывалось, точное определение порога сопряжено с большими трудностями, в практическом отношении является более целесообразным определять не самый порог, а некоторую малую оптическую плотность над порогом. Понятно, что чем меньше эта оптическая плотность, тем ближе она к порогу, но определение очень малой плотности не может быть точным. Нам кажется, что за такую малую «припороговую» плотность было бы целесообразно выбрать либо $0,05 + D_0$, либо $0,1 + D_0$. Экспериментальная работа в дальнейших определениях различных малых плотностей пени точности при массовых определениях различных малых плотностей над вуалью, что и должно определить выбор одной из этих плотностей в качестве критерия припороговой светочувствительности (S_p).

Величины светочувствительности S_i и S_p , определяемые при двух рекомендуемых критериях, будут изменяться, конечно, с изменением продолжительности проявления (величина S_i лишь немного, но величина S_p более значительно), в силу чего величины S_i и S_p должны быть отнесены к определенной степени проявления, т. е. к определенной величине γ , наиболее характерной и важной для данного типа фотоматериала, всего разумнее, конечно, к $\gamma_{рек}$.

Помимо величин S_i и S_p , нам кажется целесообразным при маркировке фотоматериала ввести еще две величины: 1) продолжительность проявления, требуемую для достижения $\gamma_{рек}$ при заданных (т. е. при принятых при сенситометрическом испытании) условиях проявления, и 2) оптическую плотность начала прямолинейного участка при данных условиях. Зная эту плотность ($D_{пр}$) и величину S_i , очень легко путем графического построения найти, какому количеству освещения будет соответствовать начало прямолинейного участка при $\gamma_{рек}$.

Допустим, что мы имеем две негативные киноплёнки (I и II) со следующей маркировкой:

	I	II
$\gamma_{рек} = 0,65 \dots$	10 мин.	15 мин.
$S_p \dots \dots \dots$	360	250
$S_i \dots \dots \dots$	50	200
$D_{пр} \dots \dots \dots$	0,40	0,20

Непосредственно из приведенных цифр видно, что по своей предельной светочувствительности (S_p) пленка I примерно в полтора раза более светочувствительна, чем пленка II, и, следовательно, при слабом освещении, при необходимости использовать светочувствительность при пороге, мы предпочтем пленку I. К достоинствам пленки I относится также то, что она проявляется быстрее пленки II. Однако по другим показателям преимуществами обладает пленка II, так как ее светочувствительность S_i значительно больше, а начало прямолинейного участка лежит при меньшей оптической плотности. Данные таблицы позволяют приближенно построить характеристические кривые на сенситометрическом бланке. Из этих кривых не только графически легко определить эффективные светочувствительности при любой заданной плотности, лежащей в прямолинейном участке, но и проследить протяженность области недодержек и приблизительный ход характеристической кривой в этой области.

Может возникнуть мысль, что вместо светочувствительности при точке инерции (S_i) более целесообразно определять светочувствительность при начале прямолинейного участка характеристической кривой ($S_{пр}$). Однако величина $S_{пр}$ сама по себе, без дополнительной величины $D_{пр}$, не позволяет построить характеристическую кривую, так как положение ее по отношению к осям координат остается неопределенным. Поэтому величина $S_{пр}$ не может характеризовать групповую светочувствительность, относящуюся к прямолинейному участку характеристической кривой, в то время как величина S_i такую характеристику дает. Следует иметь в виду, далее, что плотность $D_{пр}$ лежит на прямой на некотором расстоянии от оси абсцисс (в разных случаях на разных расстояниях), но мы уже видели, что чем дальше от начала прямой лежит точка, тем большие погрешности при определениях светочувствительности. Помимо этого, к недостаткам данного критерия относится трудность точного определения начала прямолинейного участка (в противоположность определению точки i). Следовательно, определение светочувствительности при начале прямолинейного участка менее целесообразно, чем определение светочувствительности при точке инерции. Величина S_i является наиболее совершенной характеристикой светочувствительности фотоматериала в области пропорциональной передачи характеристических кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Hurter, L. Driffield. J. Soc. Chem. Ind., 1890, 9, 455.
2. J. Scheiner. ZS. f. Instrum., 1894, 14, 201.
3. J. M. Eder. Phot. Korr., 1929, 56, 244.
4. L. Jones, M. Russell. Proceed. of the 7-th. Int. Congress of Photogr., London, 1928.
5. L. Jones. J. Frankl. Inst., 1939, 227, 297, 497.
6. L. Jones, C. Nelson. J. Opt. Soc. Am., 1940, 30, 93.
7. L. Jones, H. Condit. J. Opt. Soc. Am., 1941, 31, 651.
8. C. Tuttle. J. Opt. Soc. Am., 1939, 29, 267.
9. DJN 4512. Januar, 1934, DK 771, 534, 51.
10. ASA-Z. 38. 21—1947.
11. T. Dunham. Ber. VIII. Intern. Kongress. f. Photogr., Dresden, 1931, 287.
12. L. Howlett. Canadian Journ. of Res., 1948, 26, Sect. A. N 2.
13. G. Brock. Physical Aspects of Air Photography, New York, Toronto, 1952.
14. A. Nietz. Theory of Development. Rochester, New York, 1922.
15. В. И. Шеберстов. Успехи научной фотографии, т. IV, 1955, 44.
16. X. С. Багдасарьян. ЖТФ, 1948, 16, 703.
17. S. Sheppard, A. Trivelli. Proceed. of the 7-th Int. Congress of Photogr., London, 1928, 174.
18. В. И. Шеберстов, Ю. И. Буккин. Сб. Кинофотопр., 1932, I, 101.
19. В. И. Шеберстов. Химия проявителей и проявления. Госкиноиздат, 1941

20. E. Goldberg. Der Aufbau des phot. Bildes, Halle, 1920.
21. В. Г. Пелль. Успехи научной фотографии, т. IV, 1955, 54.
22. С. С. Гилев. ЖТФ, 1946, 16, 159.
23. Г. А. Истомина. Успехи научной фотографии, т. IV, 1955, 17, 23.
24. J. Eggert. Schweiz. Photo-Rundschau, 1948, 12, 193.
25. R. Hiltbold. ZS. f. wiss. Phot., 1952, 47, 189.
26. H. Sauvenier. Sc. et Ind. Phot., 1948, 19, 169.
27. J. M. Eder. Handbuch der Photographie, 1930, 3, 4 Teil.
28. К. Миз. Теория фотографического процесса. ГИТТЛ, 1949, стр. 498.
29. R. Luther. Trans. Farad. Soc., 1928, 19, 340.
30. S. Sheppard. Phot. Journ., 1926, 66, 190.
31. H. M. Lester. Photo-Lab. Index, New York, 1947, 6.
32. L. Jones, M. Russell. J. Opt. Soc. Am., 1935, 25, 396.
33. Г. А. Истомина, В. Я. Михайлов. Труды ЦНИИГАИК, 1951, 82, 28.
34. В. Я. Михайлов. Сборник ГУГК, 1949, вып. 24.
35. W. Romer, W. Markocki, J. Biernat. IX Congrès Internat. de Photogr. Scient. et Appl. Paris, 1935, 605.
36. G. Cordonnier. Sc. et Ind. Phot., 1932 (2), 3, 360.

Таблица 1

Значения краевого угла статического смачивания поверхностей желатины и фотографической эмульсии на границе раздела с воздухом

Смачиваемая поверхность	Смачивающая жидкость	Краевой угол статического смачивания
Застудененная желатина	Вода	70—80°
	Бензол	5—10°
	Раствор желатины	70—90°
Сухой эмульсионный слой	Вода	30—60°*
	»	40—80°*
	»	40—50°
Застудененный эмульсионный слой	»	»
Желатиновый подслой	»	»

* Значение краевого угла смачивания зависит от соотношения серебра и желатины в эмульсии.

С. М. ЛЕВИ, О. К. СМЕРНОВ

ДЕЙСТВИЕ СМАЧИВАТЕЛЕЙ ПРИ ПОЛИВЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ В СИСТЕМЕ ЭМУЛЬСИЯ — ПОДЛОЖКА

ВВЕДЕНИЕ

Основным технологическим требованием при поливе фотографической эмульсии является равномерность наноса эмульсионных слоев по всей поверхности подложки, что связано с явлением смачивания.

Основной составной частью эмульсии является желатина, которая определяет ее поверхностные свойства.

Как известно, в эмульсии молекулы желатины свернуты в спирали, а на границе раздела фаз они развернуты в плоские фигуры [1].

В молекуле желатины, свернутой в виде спирали, гидрофобные группы направлены во внутрь спирали, а гидрофильные — в сторону полярного растворителя (вода). Это явление и обеспечивает растворимость желатины в воде.

В молекуле желатины, находящейся на границе раздела в развернутом состоянии, гидрофильные группы также направлены в сторону полярного растворителя, а гидрофобные, соответственно, в менее полярную фазу, — в воздух. При этом полипептидная цепь молекулы желатины, при помощи которой связаны между собой последовательно чередующиеся полярные и неполярные группы, располагается в плоскости границы раздела.

Поэтому границы раздела желатина (студень, раствор или ксерогель) — воздух и эмульсия — воздух обладают недостаточной способностью смачивания полярными жидкостями.

В табл. 1 приведены значения краевого угла статического смачивания для основных поверхностей, с которыми связано нанесение эмульсии на гибкую подложку.

Из приведенных величин следует, что при поливе эмульсии будет наблюдаться недостаточное смачивание.

Для улучшения общего смачивания подложки фотографической эмульсией и устранения локального несмачивания, так называемых «комет», т. е. для получения равномерного эмульсионного слоя в технике полива широкое распространение получили поверхностно-активные вещества, так называемые смачиватели.

Смачиватели, вводимые в небольших количествах в виде добавок в эмульсию, снижают поверхностное натяжение на границах раздела фаз в системе эмульсия — подложка — воздух и обеспечивают равномерность наноса эмульсионного слоя на подложку.

Таково в общих чертах действие смачивателей.

Однако такое, на первый взгляд, простое объяснение действия смачивателей далеко не полностью описывает круг явлений, связанных с поливом фотографической эмульсии на движущуюся гибкую подложку в присутствии смачивателей.

Успешность полива зависит, с одной стороны, от структуры и свойств примененного смачивателя и его взаимодействия с фотографической эмульсией, являющейся сложной многокомпонентной гетерогенной системой. С другой стороны, на процесс полива и, в частности, на смачивание влияют такие факторы, как скорость полива, свойства примененной желатины, характер наносимого слоя, ширина поливаемой подложки и т. д.

Введение поверхностно-активных веществ в фотографическую эмульсию приводит к ряду адсорбционных процессов, которые связаны не с прямой функцией смачивателей — улучшением смачивания, а с их взаимодействием с компонентами этой системы. В отдельных случаях такое взаимодействие может оказывать влияние на фотографические и структурно-вязкие свойства эмульсии.

В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением строения смачивателей, применяемых при поливах фотоэмульсий, возникающих при введении смачивателей адсорбционных процессов как на границах раздела эмульсия — воздух, так и на границах раздела дисперсная среда (вода) — дисперсная фаза (спиралеобразные молекулы желатины, кометообразующие ядра, кристаллы галондного серебра), а также описанием некоторых зависимостей между строением смачивателей и их поверхностно-активными свойствами.

1. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (СМАЧИВАТЕЛИ), ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ПОЛИВЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ, И ИХ СТРОЕНИЕ

Как известно, Лангмюр [2] на основе известных работ Шшковского [3] и Л. Г. Гурвича [4] показал, что молекулы водорастворимых поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на границе раздела водный раствор — пар или газ, состоят из двух частей: активной полярной группы и неполярной части, обладающей весьма малым поведением, например, радикала предельного или непредельного углеводорода.

Сочетание в одной молекуле обеих групп придает ей свойства диполя, который и обуславливает ее адсорбцию и соответствующую ориентацию на границе раздела фаз.

Согласно принципу независимости поверхностного действия, на границе раздела водный раствор — воздух активная полярная группа обнаруживает большее сродство к полярной фазе — воде, в которую она вытягивается. В то же время неполярная часть — углеводородная цепь — независимо от полярной части выталкивается в неполярную фазу — газ.

Это приводит к тому, что молекула смачивателя ориентируется на границе раздела полярными группами в сторону полярной фазы, а неполярными — в газовую фазу, придавая новые поверхностные свойства границе раздела фаз.

В зависимости от степени адсорбции углеводородные цепи либо лежат на границе раздела, либо наклонены к ней под определенным углом, что характеризуется степенью насыщения поверхностного слоя.

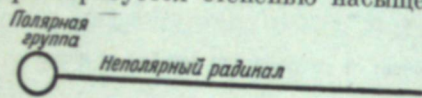


Рис. 1. Схема строения молекулы поверхностно-активного вещества.

обладать тремя основными свойствами:

- 1) адсорбироваться на непрерывно возникающие новые границы раздела эмульсия — воздух и эмульсия — подложка;
- 2) адсорбироваться на гидрофобные кометообразующие ядра для предотвращения образования комет;
- 3) не снижать адгезии между эмульсионными слоями и подслоем, а также между собственно эмульсионными слоями.

Для большинства смачивателей характерно несимметричное, линейное строение молекулы, длина которой намного превышает ее поперечные размеры. На одном конце молекулы находится гидрофильная группировка, на другой — гидрофобная (рис. 1).

В зависимости от характера гидрофильной части смачиватели можно разделить в основном на два больших химических класса: ионогенные и неионогенные.

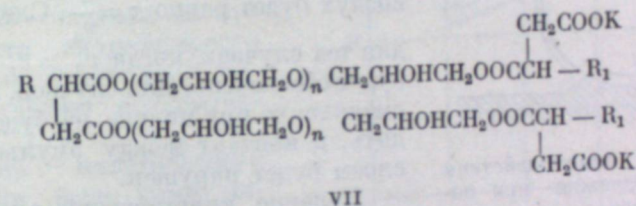
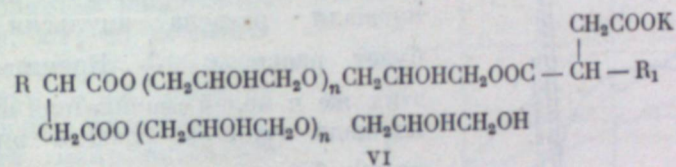
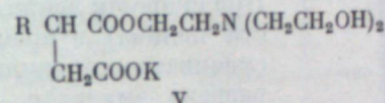
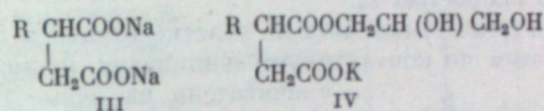
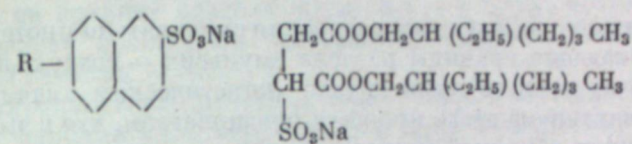
Ионогенные смачиватели имеют солеобразный характер и при растворении в воде распадаются на ионы.

Полярными группами, обеспечивающими солеобразный характер молекулы смачивателя, могут служить кислотные группы, например, карбоксильная ($-\text{COOH}$), сульфозфирная ($-\text{OSO}_3\text{H}$), сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$), либо группы $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$.

В первом случае мы имеем дело с так называемыми анионоактивными смачивателями, у которых поверхностно-активные свойства определяются анионами, а катионом обычно является ион щелочного металла. Во втором случае имеем дело с катионоактивными смачивателями в виде солей аминов и четвертичных аммониевых оснований с неорганическими кислотами, у которых активность смачивателя определяется катионом.

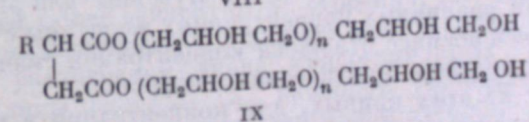
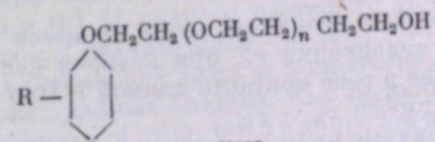
В практике полива фотографических эмульсий из числа ионогенных смачивателей хорошо себя зарекомендовали такие соединения, как: Na-соли сульфокислот алкилнафталина (I), Na-соль этилгексидового эфира сульфокислотной кислоты (II), ди-Na-соль алкенилянтранной кислоты (III), K-соли кислых эфиров алкенилянтранных кислот и некоторых спиртов, например, глицерина (IV), триэтанолamina (V), K-соли эфиров алкенилян-

тарных кислот и полиглицеридов алкенилянтранных кислот (VI) и (VII).



Неионогенные смачиватели в отличие от ионогенных не имеют солеобразного характера и растворяются за счет активных полярных групп, имеющих сродство к полярной фазе (как, например, полиоксэтильные либо полиглицеридные группировки)*.

Из числа неионогенных смачивателей в практике полива нашли применение полиглицеридные эфиры алкилфенолов (VIII), полиглицериды алкенилянтранных кислот (IX) и др.



Для создания гидрофобных группировок обычно применяют алкильные или арилалкильные остатки с алкильной цепью различной длины и строения.

* Как показали новейшие аналитические и электрофоретические исследования, так называемых неионогенных смачивателей — полиглицеридных эфиров алкилфенолов, они обладают слабыми катионоактивными свойствами [5].

2. АДсорбционные процессы, происходящие при поливе фотографической эмульсии

В условиях полива эмульсии адсорбция смачивателя протекает на непрерывно возникающие границы раздела эмульсия — воздух и эмульсия — подложка. Этот процесс нами назван «кинетическим смачиванием». Для объяснения механизма этого процесса предполагаем, что в эмульсии имеется смачиватель с объемной концентрацией c , равновесной адсорбцией Γ , протекающей со скоростью v_a .

Эта эмульсия (рис. 2) вступает на участке длиной в l в контакт с подложкой и при этом по контактируемой площади происходит адсорбция смачивателя на новые границы раздела.

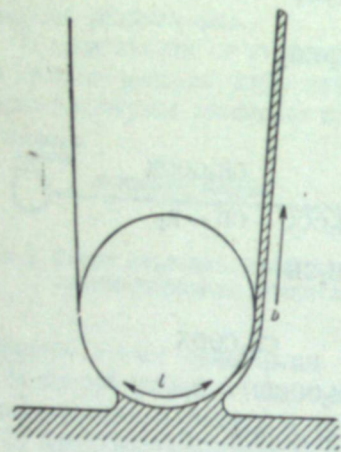


Рис. 2. Схема взаимодействия эмульсии и подложки при поливе.

При скорости движения подложки (скорости полива) v время адсорбции n молей смачивателя с единицы ширины границы раздела эмульсия — воздух на единицу площади раздела эмульсия — подложка будет равно $\tau = \frac{l}{v}$. Время адсорбции

этих же n молей смачивателя на единицу площади границы раздела эмульсия — воздух будет равно $\tau = \frac{l}{v_a}$. Следовательно,

для тех случаев, когда $v_a > v$, смачивание будет обеспечено. Для случаев, когда $v_a < v$ смачивание при поливе не будет происходить, и контакт между эмульсией и подслоем будет нарушен.

Явление кинетической адсорбции поверхностно-активных веществ изучено сравнительно мало [6—9]. Для наших исследований был использован [10, 15] специальный прибор для определения кинетического смачивания, при помощи которого устанавливается зависимость между скоростью полива и перемещением границы смачивания в зоне контакта, который в конечном счете зависит от скорости адсорбции. В результате этого измерения мы устанавливаем соотношение между скоростью полива v и длиной контакта l , в зависимости от концентрации смачивателя.

В качестве характерной величины этого процесса нами предложена критическая скорость смачивания v_k , при которой наступает полное кинетическое несмачивание в зоне контакта длиной l . При этих условиях мы имеем случай, для которого $v_a = v_k$.

На рис. 3 даны типичные кривые, полученные для экспериментальных значений v_k при различных концентрациях желатины c для смачивателей IX группы. На оси абсцисс отложена концентрация смачивателя, по ординате — соответствующая критическая скорость.

Как следует из этих кривых, для концентрации в пределах от 10 до 60 мл/л эта зависимость имеет линейный характер.

Для установления режима полива важно найти соотношение между концентрацией смачивателя и критической скоростью смачивания. Сравнительная оценка смачивателей по их способности к кинетической адсорбции может быть произведена двумя параметрами: критической скорости (v_{10}) при концентрации смачивателя 10 мл/л 0,1 М раствора смачивателя и разности между критическими скоростями для концентраций 10 мл/л и 40 мл/л 0,1 М раствора смачивателя ($v_{40} - v_{10} = \Delta$).

В противоположность кинетическому смачиванию, которое связано с адсорбцией на границе раздела эмульсия — воздух, антикометное действие обусловлено адсорбцией на границу раздела кометообразующее ядро — дисперсионная среда.

Процесс антикометного действия может быть представлен следующим образом: при наличии кометообразующих ядер в эмульсии, как источников локального несмачивания на подложке, являющихся жидкими или

твердыми микровключениями с гидрофобной поверхностью, на ней адсорбируется смачиватель, который образует при этом мономолекулярный гидрофильный слой. Если это микровключение образовано неполярной жидкостью, например, жиром, то смачиватель растворит это ядро, ликвидируя этим причину локального несмачивания. Если это микровключение твердое, то создание на его поверхности гидрофильного мономолекулярного слоя смачивателя делает его смачиваемым.

Явление кинетического смачивания было нами широко исследовано для различных классов поверхностно-активных веществ, которые имеют распространение в фото-химической технологии. В табл. 2 и 3 сопоставлены кинетическое смачивание и антикометные свойства (для концентрации смачивателя 5 и 10 мл/л 0,1 М водного раствора). В табл. 2 даны эти свойства для различных смачивателей; в табл. 3 — для полиглицеридов с разной формой алкенильной цепи и количеством молей глицерина.

Из приведенных данных следует, что антикометные свойства связаны как с длиной алкенильной цепи, так и с природой полярной группы. Адсорбция смачивателей также зависит от их строения, так например, из табл. 3 видно, что для полиглицеридов с длиной цепи $C_{12}-C_{16}$ коэффициент смачивания v_{10} с увеличением числа присоединяемых молей глицерина растет, а для длины цепи C_8-C_{10} , наоборот, уменьшается.

В объемной среде происходит интенсивности молекулы желатины. В результате адсорбции происходит изменение формы молекул желатины, они вытягиваются или сжимаются. Б. В. Дерягиным, В. С. Кольцовым и одним из нас [11] было показано, что такое изменение формы молекулы проявляется в изменении вязкости растворов желатины. Между величиной этой адсорбции Γ и изменением вязкости существует следующая зависимость [16]:

$$\frac{1}{c} \lg \frac{\eta}{\eta_0} = f(\Gamma_v - \Gamma_k) = k,$$

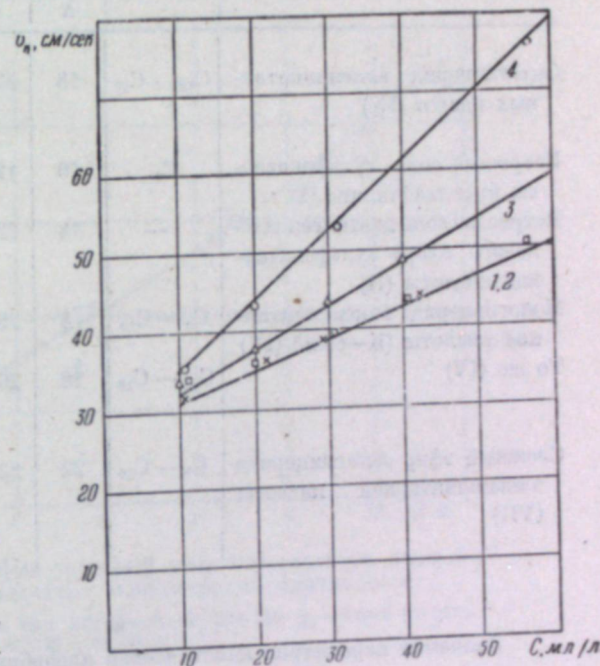


Рис. 3. Зависимость между концентрацией смачивателя и критической скоростью смачивания для различной концентрации желатины. 1 — 1%-ный раствор желатины; 2 — 2%-ный; 3 — 4%-ный; 4 — 6%-ный.

Таблица 2
Значения параметров кинетической адсорбции и антикометные свойства смачивателей различных групп

Смачиватель	Длина радикала	Кинетическая адсорбция, см/сек		Антикометные свойства	
		Δ	v_{10}	концентрация 0,1 М раствора смачивателя, мл/л	
				5	10
Октаглицерид алкениллантарных кислот (IX)	$C_{12} - C_{16}$	18	22	Удовлетворительно снимает кометы	Хорошо снимает кометы
Натриевая соль сульфокислоты бутилафталина (I)	C_4	10	12,8	То же	То же
Натриевая соль диэтилгексиллового эфира сульфоянтарной кислоты (II)	—	18	22	Хорошо снимает кометы	То же
Моноглицерид алкениллантарной кислоты (K—соль) (IV)	$C_8 - C_{10}$	8	26	Хорошо снимает кометы	
То же (IV)	$C_{12} - C_{16}$	18	26	Удовлетворительно снимает кометы	Хорошо снимает кометы
Сложный эфир октаглицерида алкениллантарной кислоты (VII)	$C_8 - C_{10}$	22	22	Хорошо снимает кометы	

Таблица 3
Значения параметров кинетической адсорбции и антикометные свойства полиглицеридов алкениллантарных кислот

Характеристика молекулы полиглицерида (IX)		Кинетическая адсорбция, см/сек		Антикометные свойства	
длина радикала	число молекул глицерина	Δ	v_{10}	концентрация 0,1 М раствора смачивателя, мл/л	
				5	10
$C_8 - C_{10}$	4	16	28	Кометы не снимают	
$C_{12} - C_{16}$	4	22	26	Удовлетворительно снимают	Хорошо снимают
$C_8 - C_{10}$	8	—	26	Кометы не снимают	
$C_{12} - C_{16}$	8	15	29	Удовлетворительно снимают	Хорошо снимают
$C_8 - C_{10}$	12	11	24	Кометы не снимают	
$C_{12} - C_{16}$	12	15	29	Удовлетворительно снимают	Хорошо снимают
$C_8 - C_{10}$	16	6	22	Кометы не снимают	
$C_{12} - C_{16}$	16	14	34	Удовлетворительно снимают	Хорошо снимают
$C_8 - C_{10}$	20	6	18	Кометы не снимают	
$C_{12} - C_{16}$	20	13	40	Удовлетворительно снимают	Хорошо снимают

где c — концентрация желатины; η_0 — вязкость желатинового раствора до введения поверхностно-активного вещества; η — вязкость после введения поверхностно-активного вещества; Γ_v — адсорбция смачивателя в водном растворе; $\Gamma_{ж}$ — то же — в желатиновом; следовательно, разность $(\Gamma_v - \Gamma_{ж})$ выражает то количество смачивателя, которое адсорбировано молекулами желатины в объемной фазе. Формула (2) нами выведена, исходя из адсорбционного механизма этого явления и законов вязкости коллоидных частиц Эйнштейна—Симхи. На рис. 4 даны результаты экспериментальной проверки * этой формулы для октаглицерида алкениллантар-

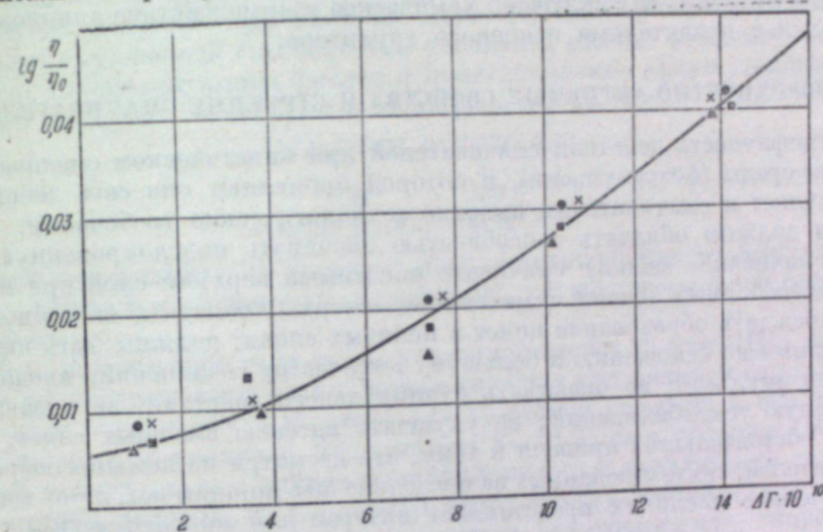


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной вязкости раствора желатины от изменения поверхностной концентрации смачивателя;
× — 4%-ный раствор желатины при 30°; ● — то же при 35°; ▲ — 6-ный раствор при 30°; ■ — то же при 35°.

ных кислот для различных концентраций желатины и различных температур. Как и следовало из наших рассуждений, для различных концентраций и температур получилась единая кривая.

Таким образом, смачиватели оказывают сильное влияние на форму молекулы желатины, изменяя при этом вязкость раствора желатины. Наряду с изменением вязкости, поверхностно-активные вещества, в том числе и смачиватели, увеличивают тиксотропный рост вязкости и предельное напряжение сдвига. Таким образом, добавление смачивателей в эмульсии способствует быстрейшему формированию наноса при поливе.

Одним из важных требований к смачивателям является индифферентность к многочисленным веществам, содержащимся в эмульсии, и в частности, к оптическим сенсibilизаторам. Введение в эмульсию смачивателей не должно подавлять оптическую сенсibilизацию.

Однако не все применяемые смачиватели в равной мере удовлетворяют этому требованию.

Так, анионоактивные смачиватели, содержащие полярную группу — сульфогруппу (I и II), подавляют оптическую сенсibilизацию, вследствие

* Для экспериментальной проверки была измерена пластическая вязкость в вискозиметре Уббелода и изотерма поверхностного натяжения, по которой посредством уравнений Гиббса и изотермы адсорбции Ленгмюра вычислено Γ .

вие чего, несмотря на высокие поверхностно-активные свойства, они находят лишь весьма ограниченное применение.

В то же время смачиватели, содержащие карбоксильные группы или ионогенные группировки, этими дефектами не обладают*.

Относительно причин десенсибилизации эмульсии смачивателями до сих пор нет единого мнения, так как вопрос в достаточной степени еще не изучен. Существует два мнения. Десенсибилизация может происходить в результате вытеснения молекулами смачивателя молекул, сенсibiliзирующего красителя, адсорбированных на кристаллах галоидного серебра. С другой стороны, не исключено химическое взаимодействие анионов смачивателей с красителями основного характера.

3. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ СМАЧИВАТЕЛЕЙ

Специфичность действия смачивателей при кинетическом смачивании, а также среды (фотоэмульсии), в которой проявляют они свое действие, предъявляет к смачивателям высокие технологические требования.

Они должны обладать способностью смачивать подслоированную основу (смачивание «вниз»); смачивать наносимый верхний слой при поливах многослойных пленок (смачивание «вверх»); обладать способностью предупреждать образование комет в политых слоях; должны быть индифферентными по отношению к большому количеству соединений, входящих в состав эмульсий; не оказывать вуалирующего действия; не подавлять оптическую сенсibiliзацию; не ухудшать адгезию смежных слоев.

Эти обстоятельства привели к тому, что несмотря на все многообразие смачивателей, синтезированных за последние 50 с лишним лет, лишь весьма ограниченное число их представляет интерес для кинофотопромышленности.

В связи со сложностью технологических требований к смачивателям на практике приходится применять несколько смачивателей различных типов, обладающих различной способностью устранять те или иные дефекты полива.

В настоящее время еще не имеется теории, обобщающей зависимости поверхностно-активных свойств смачивателей от их строения. Поэтому исследование в этой области приходится проводить в значительной степени препаративно — синтетическим путем.

Тем не менее накопленный за последние годы экспериментальный материал в этой специфической области позволяет нам сделать некоторые выводы, показывающие зависимость поверхностно-активных свойств вещества от его тонкой структуры.

Как было отмечено выше, одним из важнейших свойств смачивателей, определяющих его практическую пригодность, является способность устранять центры локального несмачивания — источники образования «комет» при поливе.

Можно считать установленным, что ярко выраженными «антикометными» свойствами обладают все ионогенные, анионоактивные смачиватели типа I, II, III, IV, содержащие в полярной группе кислотные остатки. Наиболее активными соединениями этого типа являются натриевая соль диэтилгексилевого эфира сульфоянтарной кислоты и моноглицерид алкениллантарной кислоты.

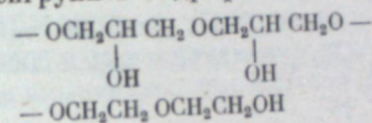
По-видимому, наличие активной части смачивателя в виде иона (аниона) способствует его адсорбции на поверхности гидрофобных включений,

* Эти явления выдвигают задачу правильного сочетания в эмульсии сенсibiliзатора со смачивателем для получения требуемого эффекта сенсibiliзации.

загрязняющих эмульсию, и делает ее гидрофильной, растворяя жидкое кометообразующее ядро в эмульсии.

В отличие от анионоактивных смачивателей неионогенные смачиватели, например, смачиватели типа VIII, IX, обладают значительно меньшей способностью устранять «кометы». В то же время неионогенные смачиватели приобретают высокую способность снижать поверхностное натяжение на границах фаз и, в частности, обеспечивать как смачивание «вверх», так и кинетическое смачивание на высоких скоростях полива нижнего, ранее политого застуженного слоя. Эта способность смачивателей имеет решающее значение при поливах многослойных кинофото материалов.

Ярко выраженной способностью смачивать «вверх» обладают полиглицериды алкениллантарных кислот и полиглицоловые эфиры алкилфенолов за счет полярных оксигрупп в гидрофильной части:

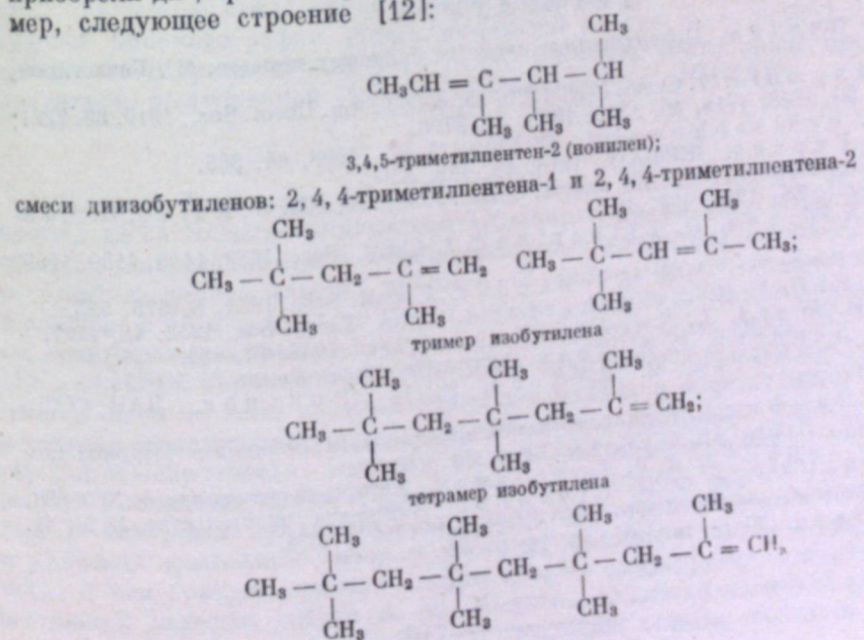


Большое влияние на характер поверхностно-активного действия оказывает длина и характер как гидрофобной, так и гидрофильной части смачивателя.

Так, смачиватели типа солей алкениллантарных кислот (III) приобретают ярко выраженные антикометные свойства при наличии гидрофобного радикала, содержащего не менее 12—16 атомов углерода и практически их теряют при радикале, содержащем 8—10 атомов углерода. В то же время моноглицериды алкениллантарных кислот с увеличением гидрофобного радикала от C₈ до C₁₆ теряют антикометную активность.

Определенное значение имеет также и разветвленность гидрофобной цепи смачивателя. Как правило, смачиватели, имеющие разветвленную углеводородную цепь, обладают лучшим комплексом технологических свойств и более широкими возможностями для применения.

Для создания гидрофобного радикала смачивателя особое значение приобрели ди-, три- и тетрамеры пропилена и бутилена, имеющие, например, следующее строение [12]:



Весьма эффективные свойства у смачивателей типа глициридов алкенил-янтарных кислот и полигликолевых эфиров алкилфенолов были получены при использовании в качестве гидрофобных радикалов продуктов каталитической полимеризации газов крекинга и реформинга нефти так называемого «полимердистиллата» и «полимеростатка» [13, 14].

В группе неионогенных смачивателей в сильной степени сказывается на свойства соединений также и длина гидрофильной части.

Так, смачиватели типа глициридов алкенил-янтарных кислот приобретают оптимальный комплекс технологических свойств при наличии 8 молекул глицирина в полиглициридных цепях (октаглицириды) и 12—16 атомов углерода в гидрофобном радикале, а смачиватели типа полигликолевых эфиров алкилфенолов — при длине полиоксиэтильной цепи в 7—10 молекул окиси этилена.

Исходя из поверхностно-активных свойств смачивателей для получения необходимого эффекта смачивания при поливе, в практике применяют смеси смачивателей, обладающие различными функциями, например смеси III и VIII, IX и IV.

Желание получить смачиватель, обладающий более универсальным действием, привело к созданию соединений, молекула которого включает группировки, обеспечивающие различные поверхностно-активные свойства. Примером могут служить соединения, имеющие в своей структуре полиглициридные группировки с ионогенными группами (VI, VII).

Придание ионогенности полиглициридам алкенил-янтарных кислот обогащает их возможности повышением антикометных свойств, что придает им определенную универсальность действия.

В настоящей работе исследован вопрос о смачивающем действии поверхностно-активных веществ — смачивателей при поливе эмульсии на гибкую подложку. В результате работы предложен механизм кинетического смачивания и антикометного действия смачивателей при поливе и установлены некоторые связи между этими свойствами и строением смачивающих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пчелин. Поверхностные свойства белковых веществ. М., Гизлегпром, 1951.
2. J. Langmuir. J. Chem. Eng. 1926, 15, 468; J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 2221; 1917, 39, 1848; 1918, 40, 1316; 1933, 54, 2798.
3. A. W. Schischkowsky. ZS Phys. Chem., 1908, 64, 385.
4. Л. Г. Гурвич. ЖРФХО, 1916, 48, 193, 856.
5. B. Wurzschnitt. ZS. analyt. Chem., 1950, 130, 105; W. K li n'g, H. L a n g e Koll. ZS. 1952, 127, 19.
6. C. C. Addison, D. Litherland. J. Chem. Soc. 1953, 1143, 1150, 1155, 1159.
7. A. M. Posner. A. S. Alexander. J. Coll. Sci., 1953, 8, 575, 585.
8. E. K. Ridal, K. L. Sutherland. Trans. Farad. Soc. 1952, 48, 1109.
9. A. F. H. Ward, L. Torday. J. Chem. Phys., 1946, 14, 453.
10. Б. В. Дерягин, С. М. Леви. Авторское свидетельство № 100824.
11. Б. В. Дерягин, С. М. Леви, В. С. Кольцов. ДАН СССР, 1951, 79, 283.
12. Я. М. Паушкин. Каталитическая полимеризация олефинов в моторное топливо. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 84.
13. Ф. Н. Степанов, И. Р. Граевская. Авторское свидетельство № 95653.
14. О. К. Смирнов, Ф. Н. Степанов. Авторское свидетельство № 94321.
15. Б. В. Дерягин, С. М. Леви. ЖНиПФик 1956, 1, 354.
16. С. М. Леви. Колл. ж. 1957, 19, 78.

А. С. ПОЛЯНСКИЙ

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ А. Ф. ШОРИНА — ИЗОБРЕТАТЕЛЯ СОВЕТСКОЙ СИСТЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ ЗВУКОЗАПИСИ

В 1954 г. исполнилось 25 лет советской звуковой кинематографии. В октябре 1929 г. в Ленинграде на углу Невского и Литейного проспектов, там, где теперь находится Дом Кино, открылся первый в СССР звуковой кинотеатр, демонстрировавший кинофильмы со звуком, записанным по системе А. Ф. Шорина.

Более чем 25 лет тому назад молодая советская приборостроительная промышленность оказалась настолько сильной, что смогла предложить и реализовать несколько систем звуковой кинематографии: системы А. Ф. Шорина, П. Г. Тагера и В. А. Охотникова. Сила молодого советского приборостроения состояла в том, что были творчески использованы результаты многочисленных научных работ русских ученых: А. Г. Столетова, А. С. Попова, М. А. Бонч-Бруевича, В. П. Вологодина и других.

Среди предложенных систем звуковой кинематографии система А. Ф. Шорина столь очевидно выделялась своими техническими преимуществами, что вскоре стала единственной общепринятой системой советской звуковой кинематографии. Лишь десять лет спустя, т. е. с 1939 г., система А. Ф. Шорина начала постепенно уступать место новой звуковой аппаратуре, выпускаемой Ленинградским заводом «КИНАП».

I

Александр Федорович Шорин (1890—1941) родился в Петербурге и окончил здесь Электротехнический Институт. До 1914 г. А. Ф. Шорин работал электротехником в Управлении Северо-западной железной дороги. В начале первой мировой войны А. Ф. Шорин был призван в армию, участвовал в боях и в конце 1914 г. после ранения с тяжелой контузией был эвакуирован в тыловую госпиталь. По выздоровлении А. Ф. Шорин поступил в распоряжение Начальника Царскосельской радиостанции, которая была по тому времени одной из лучших в мире станций и осуществляла международную связь России с ее союзниками. Радиостанция в Царском Селе (ныне г. Пушкин) была большим и сложным хозяйством, так как в то время прием Парижа, Рима и Лондона производился простым детекторным приемником и в эфир излучались большие мощности затухающих колебаний высокой частоты. Несмотря на большую занятость, о чем говорят высокие цифры обмена радиограмм, именно здесь начинается научная работа А. Ф. Шорина, ставшего заместителем начальника радиостанции. В 1917 г. выходит первая научная работа

А. Ф. Шорина (совместно с Б. А. Земцовым) [1], в которой впервые исследуются проблемы радио — службы времени.

После Великой Октябрьской социалистической революции военнотехнический состав радиостанции выбирает Александра Федоровича своим начальником. Затем, с 1919 г. А. Ф. Шорин работает в радиолaborатории проф. М. А. Бонч-Бруевича в Нижнем-Новгороде (ныне Горький), где ведет работу по пишущему радиоприему [2] и применению телеграфной аппаратуры на радиолиниях. Именно здесь у А. Ф. Шорина зародилась большая любовь к автоматическим пишущим устройствам, исследование которых и стало впоследствии делом всей его жизни.

Александр Федорович Шорин обладал большим организаторским талантом, и поэтому правительство поручало ему наиболее ответственные административно-технические мероприятия в области радио. В 1923 г. он назначается заместителем директора Треста заводов слабого тока (Петроград) и участвует в строительстве радиостанций в Иране. Это был важный этап в технической жизни нашей страны, показавший, что в области дальних радиосвязей наша отечественная радиотехника уже тогда занимала одно из первых мест в мире.

А. Ф. Шорин выдвигается неоднократно на крупные организационнотехнические должности, отлично выполняет поручаемые ему ответственные задания партии и правительства. В то же время он стремился к непосредственной научной и изобретательской работе в лаборатории. В 1926 г. он работает в должности начальника Отдела специальной аппаратуры (ОСА) при радиотехническом заводе Коминтерн в Ленинграде, где он руководит большой лабораторией и где начинаются первые его работы в области звуковой кинематографии.

II

Об А. Ф. Шорине, как изобретателе звуковой кинематографии, много было написано в наших газетах, журналах и книгах в 1930—1936 гг. Однако деятельность его описана всюду весьма односторонне, и опубликованные материалы не дают полного представления о ней. Звуковая кинематография, конечно, была важным этапом в творческой жизни А. Ф. Шорина, но деятельность его была гораздо шире.

В изданных недавно мемуарах А. Ф. Шорина [3] текст его рукописи, к сожалению, опубликован не полностью. Поэтому в книге недостаточно отражена широкая организационно-техническая работа А. Ф. Шорина — его борьба с элементами бюрократизма и технической отсталости, с противодействием режиссерской среды внедрению звуковой кинематографии, с формализмом, хлынувшим в молодое, еще не окрепшее звуковое кино.

Между тем на долю А. Ф. Шорина выпало стать одним из организаторов нового метода научной работы, когда наступила пора объединить усилия одиночек-изобретателей на базе научно-исследовательских институтов и производственных лабораторий. Одиночки-изобретатели, работавшие в комнатах, сохранивших еще в общем стиль «фаустовского кабинета», работавшие с кустарными, кое-как сделанными моделями частей будущих приборов, не могли, конечно, удовлетворить требованиям первой пятилетки. А. Ф. Шорин был поборником «коллективизации изобретателей» и им много было сделано на этом поприще.

III

К 1926 г. у А. Ф. Шорина и его ближайших сотрудников накапливается довольно большой опыт по беспроволочному управлению механизмами, начиная с буквопечатания по радио (радио-телеграф) и кончая управ-

лением по радио небольшими судами. Уже тогда становится практически ясным то обстоятельство, которое впоследствии наложило отпечаток на все дальнейшее развитие телемеханики — несоответствие возможностей линий радиосвязи с возможностями автоматического механизма. Действительно, для того, чтобы механизм работал по радио уверенно, необходимо поступление к нему чистого управляющего сигнала; сигнал же, принятый по радио, всегда в той или иной мере смещен с помехой. Наиболее распространенным способом борьбы за высокое отношение полезного сигнала к помехе является селектирование по частоте.

Кроме таких простейших селектирующих устройств, каким является колебательный контур, в радио-телеграфии применяются системы, в которых недостающая селекция колебательных контуров (дающая еще недостаточное отношение полезного сигнала к помехе) дополняется повторным приемом группы сигналов с последующим автоматическим сличением с ранее принятой группой сигналов.

Все эти обстоятельства привели А. Ф. Шорина к весьма плодотворной мысли, заключающейся в следующем: усложнение набора движений механизмов, управляемых по радио, неизбежно приводит к необходимости очень высоких степеней селекции, которые, повидимому, достижимы простыми системами с колебательными контурами. Нужна такая система, в которой принцип повторяемости и сличения групп сигналов был бы доведен до предела, т. е. управляемая по радио машина должна иметь элемент механической памяти.

Часто фотографию, осциллограмму или звукозапись сравнивают с памятью. Но это не вполне верно, так как в понятие памяти входит возможность быстрого сопоставления запомненного ранее с ощущаемым сейчас. В механизме памяти это достигается, повидимому, лишь возможностью какой-то автоматической суперпозиции запомненного и, притом, в очень широких пределах.

Беседы А. Ф. Шорина с профессором, ныне академиком К. М. Быковым, навели А. Ф. Шорина на мысль, что именно благодаря сильно развитому механизму памяти условия селектирования внешних воздействий у живых существ значительно выше, чем у неживых машин. Работников радио-телеграфии того времени всегда поражало то, что слуховой прием всегда вернее машинного (например, даже ондуляторный, т. е. путем механического осциллографирования принятого). Любопытно, что значительно позднее механизм слухового восприятия был исследован количественно; при этом было установлено, что ухо действительно селективнее любой его возможной механической модели. Правда, законченной теории этого механизма, повидимому, еще нет и до сих пор.

Итак, изобретателю А. Ф. Шорину требовалось решить задачу механической памяти. Он увидел решение этой задачи в первую очередь в возможности получения оптической записи звука (а также записи иных электрических процессов), так как суперпозиция оптической записи наиболее проста. Первая авторская заявка А. Ф. Шорина 1928 г. в области звукозаписи подчеркивает это обстоятельство.

Однако Александр Федорович не собирался ограничиться изысканиями в области одной только оптической записи. Следовало изучить все, что в какой-либо степени могло бы иметь отношение к проблеме механической памяти. Поэтому в процессе организации Лаборатории проводной связи, ставшей впоследствии Всесоюзным государственным институтом телемеханики и связи (ВГИТИС), им был привлечен широкий круг специалистов весьма разных областей науки и техники с целью к о м п

лексного решения задачи техники световых модуляторов в сочетании с электроникой того времени. Этими задачами были: звуковая кинематография, фототелеграфия, штриховая телеграфия, телевидение с промежуточным фильмом, записи токов действия живых организмов, механическая запись — «шоринофон», цветная кинематография и другие.

Наиболее массовое развитие получила звуковая кинематография. Научные и технические основы звуковой кинематографии послужили базой развития многих областей (механическое радиовещание, электроакустика, фотоэлементы, модуляторы света и т. д.). Звуковая кинематография как отрасль промышленности послужила стимулом бурного развития электроники, нашедшей здесь значительно более широкое применение, тогда как раньше электроника применялась главным образом для целей связи.

IV

Работы в области звуковой кинематографии были начаты А. Ф. Шориным в 1926—1927 гг. и уже в сентябре 1928 г. была проведена первая демонстрация всей аппаратуры в комплексе. Ближайшими помощниками А. Ф. Шорина в области электроники были инженеры М. Я. Мошонкин, Б. А. Смирнин, С. П. Обухов и Г. А. Салье, а в области оптики доктор технических наук Е. Г. Яхонтов. Конструктивное решение первых звуковых аппаратов было выполнено проф. Г. Н. Никольским.

22 марта 1929 г. в Ленинграде состоялся первый просмотр звуковых фильмов, записанных по системе А. Ф. Шорина, а 5 октября 1929 г. открылся в Ленинграде первый в СССР звуковой кинотеатр со звуковоспроизводящей аппаратурой по системе А. Ф. Шорина.

С начала ввода системы звуковой кинематографии в эксплуатацию выявилось несовершенство процессов фотохимической обработки киноплёнки, которые проводились на глаз. Научно обоснованная методика фотохимической обработки была разработана проф. К. С. Ляликовым.

Следует отметить удивительную для того времени широту работ в области записи, проводившихся в лаборатории А. Ф. Шорина. Большое число сотрудников вело исследование процесса записи различными методами: ленточкой, колеблющейся в магнитном поле, конденсатором Керра, газосветной лампой, электромагнитной системой (шлейф зеркального осциллографа) и магнитоэлектрической системой. Это дало возможность А. Ф. Шорину позднее, в 1934 г., выступить как в отечественной, так и в иностранной технической печати с обстоятельной статьёй, в которой сравнивались технические возможности различных систем [5]. На основании этого научного анализа А. Ф. Шорин считал для СССР единственно перспективными поперечный вид записи и электродинамическую систему светового модулятора.

А. Ф. Шорин показал (что было очень важно для того времени), что любая широкая полоса частот пропускания светового модулятора может быть сведена на нет в смысле качества воспроизведения большой величины клирфактора. Только строго линейная амплитудная система допустима для звукозаписи. Дальнейшая практика звукового дела полностью подтвердила этот вывод, так как частотная характеристика звукозаписи, как теперь уже известно, определяется не столько свойствами светового модулятора, сколько структурой изображения звука на киноплёнке. В этом смысле также была правильной установка нашей промышленности на выбор поперечной системы записи, так как именно эта запись вносит меньшие амплитудные искажения при ошибках в ее фотохимической обработке.

V

Много труда А. Ф. Шорин посвятил также фототелеграфии и решению некоторых проблем телевидения.

Первые работы в области передачи изображений по радио проводились, как известно, профессорами П. В. Шмаковым и В. А. Гуровым (умер в 1948 г.). К 1929 г. эти работы вошли в сферу деятельности лабораторий А. Ф. Шорина и получили заметное развитие. Была проведена разработка фототелеграфной аппаратуры ФТ-5, разработка приборов так называемой штриховой телеграфии и «факсимиле». Были изучены некоторые вопросы телевидения [16], в частности, еще в 1935 г. была разработана и испытана система телевидения с промежуточным фильмом, работавшая в полевых условиях.

В том же году были окончены работы в области механической записи «Шоринофон». К этому же периоду относятся первые работы в области магнитной записи, которые были развиты позднее ближайшим сотрудником его по московским работам — канд. техн. наук И. С. Рабиновичем [22]. Вместе с последним А. Ф. Шориным проведены большие работы по оснащению советского радиовещания звукозаписывающей аппаратурой, высоко оцененной партией и правительством.

В 1940 г. А. Ф. Шорин был удостоен звания лауреата Сталинской премии.

Работы в области записи электрической деятельности органов человека и животных были начаты еще в 1933 г. В частности, к 1935 г. был разработан первый советский электрокардиограф [19].

Некоторые второстепенные применения основных принципов звукозаписи также заслуживают упоминания.

Композитор Е. А. Шолпо, принимая участие в первых работах А. Ф. Шорина, выдвинул и реализовал систему рисованного звука, которая в настоящее время вошла в арсенал технических средств искусства.

Профессор Ленинградской консерватории Г. М. Римский-Корсаков также принимал участие в работах Александра Федоровича и выдвинул идею «цветовой музыки» в сочетании с обычной звуковой музыкой. Такая установка, как приставка к звуковоспроизводящему аппарату, продемонстрировалась в лаборатории А. Ф. Шорина, получив несколько оригинальное название «цветной звук».

Также плодотворной оказалась реализованная в лаборатории А. Ф. Шорина идея проф. А. Н. Щукина о применении звукозаписи к некоторым вопросам связи — идея, сохранившая большую ценность до настоящего времени и, к сожалению, незаслуженно забытая.

В 1935 г. А. Ф. Шорин выступил также с проектом применения звукозаписи для приема текста газет при быстрой передаче ее диктором по радио с последующей медленной расшифровкой (диктофон по радио с применением «шоринофона»).

А. Ф. Шорин совместно с академиком А. И. Бергом впервые в 1934 г. проверил идею передачи сигналов и команд методами телевидения с применением трафаретов. Такого рода трафареты только в настоящее время начинают находить применение на многоканальных линиях импульснокодовой связи.

В лаборатории А. Ф. Шорина были также проведены две работы в области цветной кинематографии. В 1929 г. был испытан под руководством Е. Г. Яхонтова метод линзового раstra, но был признан неперспективным для промышленности, и работы были прекращены. В 1930 г. проф. К. С. Ляликовым был предложен оригинальный способ двухцветки, который был реализован в лабораторных условиях. На киностудии Ленфильм

режиссером Г. И. Козинцевым при участии артистки Е. Кузьминой были проведены первые цветные съемки. Были созданы первые лабораторные модели печатных и проявочных цветных машин.

VI

Достиг ли А. Ф. Шорин той цели, которую ставил себе, приступая ко всей своей многообразной деятельности в области записи? Была ли применена система механической памяти в ее самом широком понятии для целей телемеханики и автоматики? Об этом имеется лишь слабое указание в его программной статье в журнале «Автоматика и телемеханика», в которой делается первая попытка систематизировать эту многогранную область техники [23]. В разделе, классифицирующем селекторные системы, говорится, пока еще очень осторожно, что: «В некоторых исключительных случаях в селекторной системе может быть применен метод графического воздействия, т. е. после некоторой отработки установленных релейных схем приходит воздействие в виде световой или механической записи, которая вынуждает дальнейшее».

К сожалению, А. Ф. Шорин, находясь в 1934 г. в Америке, очень серьезно заболел. Силы были подорваны предыдущей напряженной работой и выздоровление шло очень медленно. В 1941 г. А. Ф. Шорин снова заболевает уже в условиях войны и эвакуации и после долгой тяжелой болезни умирает в Ульяновске 21 октября 1941 г.

VII

Интересен вопрос о приоритете нашей советской кинотехники в области оптической звукозаписи в звуковой кинематографии.

Еще в 1930 г. в США оптическая звукозапись не считалась перспективной. Успехи звуковой кинематографии в США в те годы базировались на применении грамофонной пластинки с усилителем. Ни одна фирма не выпускала тогда и не решалась выпустить звуковой кинопроектор без стола для воспроизведения грамофонных пластинок и без длинной инструкции со сложными правилами синхронизации и синфазирования звука и изображения.

Только в СССР под влиянием работ А. Ф. Шорина единственно перспективной стала оптическая звукозапись, и развитие ее утвердило как у нас, так и в остальных странах (США, Германия, Франция), доминирующее значение фотографической записи в кинематографе.

Хотя в конце двадцатых годов в разных странах было сделано много попыток осуществить цельную систему оптической звукозаписи, однако в подавляющем большинстве такие попытки либо не вышли из стен лабораторий, либо вышли позднее того времени, когда у нас в СССР оптическая звукозапись стала применяться в промышленном масштабе.

Иную картину мы видим в работах А. Ф. Шорина. Система оптической звукозаписи и звуковоспроизведения, выйдя из лаборатории в 1928 году, в течение многих лет была стабильна в своей технической сущности и совершенствовалась в деталях при неизменном основном принципе.

Уже в 1929—1930 гг. наша звукозапись имела широчайшую аудиторию, такую, какую не имела и не могла бы иметь никакая иная система звукозаписи в другой стране. В эти годы по инициативе А. Ф. Шорина была создана звуковая киноэкспедиция, объездившая со звуковыми кинопроекторами и разнообразным репертуаром звуковых кинокартин не только все основные города Советского Союза, но и многие окраины, пограничные поселки и несколько лагерей воинских частей.

Изобретение А. Ф. Шорина с первых же дней своего существования усилило агитационные и воспитательные возможности советской кинематографии.

Ниже приводятся основные работы по звуковому кино и смежным вопросам А. Ф. Шорина и ближайших его сотрудников.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ А. Ф. ШОРИНА И ЕГО СОТРУДНИКОВ

1. Б. А. Земцов, А. Ф. Шорин. Радиотелеграфные определения долгот. Октябрь 1917 г., Царское Село.
2. А. Ф. Шорин. Сравнительный экономический расчет различных систем радиостанций и проволочного телеграфа на дальность действия в 1000—3000 км. ТИТБП № 14+17, 1912.
3. Кинематограф звуковой. Статья энциклопедического словаря «Гранат», 1929 г.
4. А. Ф. Шорин. Приборы для записи и воспроизведения звука. Гизлегпром. 1934 г.
5. А. Ф. Шорин. Звукозаписывающая аппаратура для звукового кино. Известия электропромышленности слабого тока. 1936, № 5, 47.
6. А. Ф. Шорин. Аппарат для механической записи звука и область его применения. Там же, 1936, № 1, 32.
7. А. Ф. Шорин. Аппаратура композиций звука. Там же, 1937, № 1, 16.
8. А. Ф. Шорин. Как экран стал говорящим. Госкиноиздат, 1949.
9. A. F. Chorine. Equipment for Recording and Reproducing Sound with Photo-Film. J. Soc. Mot. Pict. Eng. 1934, 22, 157, 215.
10. A. F. Chorine. A New Method of Improving the Frequency Characteristic of a Single-Ribbon Light Modulator. J. Soc. Mot. Pict. Eng., 1935, 24, 493.
11. A. F. Chorine. Mechanical Recording on Film. J. Soc. Mot. Pict. Eng., 1935, 24, 410.
12. А. С. Полянский. Осциллограф системы Шорина, его теория и применение в звуковом кино. Оптико-механическая промышленность, 1932, № 6, 11.
13. А. С. Полянский. Оптический удвоитель амплитуд. Там же, 1932, № 10, 22.
14. А. С. Полянский. Новый осциллограф системы ЦЛПС. Кинофотопромышленность, 1933, вып. 2.
15. А. С. Полянский. О записи кривой нитью. Там же, 1934, сб. 4, 74.
16. Б. И. Виленин, С. П. Обухов, А. С. Полянский. Аппаратура для передачи звукового кино по радио. Известия электропромышленности слабого тока, 1937, № 7, 48.
17. Н. А. Илларионова. Методика исследования ламп тлеющего разряда для звукозаписи. Там же, 1937, № 8/9.
18. Л. Г. Усиков. О световых индикаторах. Там же, 1936, № 13, 46.
19. А. С. Полянский. Электрокардиограф. Там же, 1941, № 9, 35.
20. А. С. Полянский. О новом принципе звукозаписи. Кинотехника, 1941, № 6, 35.
21. А. С. Полянский. Отрицательная обратная связь в электромеханической системе. Научный сборник НИИ МСП, 1947.
22. И. С. Рабинович. Любительская запись звука. Радиоиздат, 1937.
23. А. Ф. Шорин. Об основных направлениях в работах КТА в 1937 г. Автоматика и телемеханика, 1937, № 2, 9.

Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ

Т. П. КРАВЕЦ

(к 80-й годовщине со дня рождения*)

Мы отмечаем восемьдесят лет со дня рождения старейшего советского физика, историка науки и создателя крупной научно-фотографической школы, члена-корреспондента Академии наук СССР доктора физико-математических наук профессора Торичана Павловича Кравца.

У всех, встречавшихся с Т. П. Кравцем на протяжении его долгой и содержательной жизни, навсегда сохранится в памяти образ строго принципиального и горячо любящего науку, универсально образованного и высокоодаренного, чуткого и благожелательного человека.

Торичан Павлович Кравец много сделал для отечественной науки. Он пронес через полстолетия высокие традиции научной школы великого русского физика Петра Николаевича Лебедева, одним из самых ранних и ближайших учеников которого он был. Он явился автором классического исследования природы поглощения света в растворах окрашенных веществ и вдохновителем ряда впоследствии выполненных его учениками работ по поглощению и рассеянию света в кристаллах и растворах. Он был соратником выдающегося советского физика Д. С. Рождественского в деле создания крупнейшего физического института нашей страны — Государственного оптического института. Он организовал большую и разностороннюю научную школу в области фотографии, где последняя рассматривалась одновременно и как раздел оптики и как раздел физической химии и как область техники. Он сформулировал наши представления о природе скрытого фотографического изображения. Он был крупным историком науки, автором многих исторических статей и редактором сочинений классиков науки, а также материалов по истории изобретения фотографии. Он был одним из самых блестящих лекторов в области физики, достойным преемником непревзойденного мастера преподавания физики О. Д. Хвольсона в Ленинградском университете, талантливым воспитателем молодежи. Наконец, он был неутомимым общественным деятелем в науке, руководителем различных научных обществ, академических комиссий, съездов и конференций.

Т. П. Кравец родился 22 марта 1876 г. (по новому стилю) в с. Волово, Богородицкого уезда, Тульской губернии. Его отец был земским врачом. По окончании Тульской гимназии Т. П. поступил в 1894 г. на математическое отделение физико-математического факультета Московского университета. Здесь его учителями были такие выдающиеся ученые, как Н. Е. Жу-

* Доклад на заседании, посвященном памяти Т. П. Кравца в связи с 80-летием со дня его рождения, состоявшемся 22 марта 1956 г. в Ленинграде.



Торичан Павлович Кравец

ковский, Н. Д. Зелинский, П. Н. Лебедев, А. Г. Столетов, В. А. Ульянин и Н. А. Умов. С третьего курса Т. П. стал работать у совсем еще молодого П. Н. Лебедева (который был лишь на десять лет старше своего юного ученика). По окончании в 1898 г. университета Т. П. был оставлен при нем для подготовки к профессорскому званию (как называли тогда аспирантуру), продолжал работать у П. Н. Лебедева, состоя активным участником работ его знаменитой лаборатории до самой смерти Лебедева в 1912 г. В этот период Т. П. выполнил две фундаментальных работы: «Дисперсия и абсорбция электрических волн в воде» (1901) и «Абсорбция света в растворах окрашенных веществ» (1912). В последней работе, явившейся его магистерской диссертацией и сделавшей имя Торичана Павловича широко известным в кругу физиков, электронная теория была приложена для решения задачи объяснения природы полос поглощения красителей в разных растворителях. Было показано, что широкие полосы поглощения представляют собой совокупность ряда узких элементарных полос, отвечающих разным типам вибраторов в молекуле красителя, и что различные вибраторы взаимодействуют между собой. Эти важные выводы в полной мере сохранили свое значение в современной теории абсорбции.

Сразу же после окончания университета развернулась и педагогическая деятельность Т. П. Кравца. С 1898 по 1913 гг. он состоял внештатным преподавателем Московского инженерного училища (впоследствии Института инженеров путей сообщения), где работал под руководством другого крупного русского физика А. А. Эйхенвальда, оказавшего на него большое влияние своими приемами чтения лекций и постановки эксперимента. С 1901 г. Торичан Павлович читал также лекции по физике на Московских педагогических курсах, а с 1907 г. и на Московских высших женских курсах.

С 1914 г., после защиты магистерской диссертации, Т. П. Кравец был избран профессором физики Харьковского университета, проректором которого он в дальнейшем был. Он также состоял профессором Харьковских высших женских курсов и, одно время, Технологического института. В этот период им была выполнена интересная работа по световому давлению, открытому П. Н. Лебедевым, в которой была объяснена природа выбрасывания молекул из звездных атмосфер и образования хвостов комет. С 1921 по 1923 гг. Торичан Павлович состоял профессором Московского института инженеров путей сообщения, а с 1923 г. — профессором Иркутского университета и заведующим местной сейсмической станцией Академии Наук СССР. В этот период Т. П. Кравец в своей научной деятельности впервые отошел от вопросов теоретической оптики и использовал свои глубокие знания в области теории колебаний для решения геофизических задач практического значения, а именно для разработки, вместе с группой учеников, теории приливов и сейш (собственных колебаний замкнутых водяных бассейнов, в частности озера Байкал и Балтийского моря) и установления связи между сейшами и наводнениями.

С 1926 г. начался самый важный и плодотворный период жизни Т. П. Кравца. Академия Наук СССР пригласила Т. П. Кравца в Ленинград в Физико-математический институт для руководства экспериментальным отделом (будущим Физическим институтом им. П. Н. Лебедева), которому, в связи с общими широкими задачами науки в социалистическом государстве и с потребностями народного хозяйства в реконструктивный период, предполагалось придать широкий размах. По приезде летом 1926 г. в Ленинград Т. П. Кравец был вскоре также приглашен акад. Д. С. Рождественским, основателем и директором Государственного оптического инсти-

тута, в качестве руководителя фотографической лаборатории этого института, существовавшей лишь в зачаточном состоянии. Как Торичан Павлович впоследствии рассказывал, такое предложение в первый момент очень его удивило: он никогда не занимался фотографией и его знакомство с нею ограничивалось обычными навыками, имеющимися у каждого физика-экспериментатора. Но затем он понял глубокую мысль, которой в данном случае руководствовался Д. С. Рождественский. Создавая институт принципиально нового для того времени типа, в котором теория и практика должны были развиваться в неразрывной связи, Д. С. Рождественский усиленно привлекал крупных физиков и химиков к разработке технических проблем оптики, к которой он относил и фотографию. Своей деятельностью Д. С. Рождественский, представитель теоретической спектроскопии, показывал пример настоящего советского ученого, тесно связанного с практикой социалистического строительства. Того же он требовал и от своих многочисленных сотрудников.

Огромный размах, приданный Оптическому институту — одному из первенцев Великой Октябрьской социалистической революции в науке, — произвел неизгладимое впечатление на Т. П. Кравца. Под влиянием бурного развития советской фотокинопромышленности фотографическая лаборатория этого института стала быстро расширяться и интересы Т. П. Кравца стали все более концентрироваться около вопросов научной фотографии. В 1932 г. Торичан Павлович перешел из Академии наук на основную работу в Государственный оптический институт и остался его сотрудником до конца жизни.

Еще в 1907 г. на первом менделеевском съезде Т. П. Кравец по рекомендации своего учителя П. Н. Лебедева демонстрировал серию разнообразно окрашенных коллоидных растворов золота, как пример сред, различно рассеивающих свет. С вопросом о спектрально избирательном светорассеянии он встретился и в своей магистерской диссертации. Естественно поэтому, что в Физико-математическом институте одной из первых поставленных им работ явилось изучение тесно связанной со светорассеянием природы окраски ионных кристаллов — в первую очередь щелочно-галогидных солей, а затем и галогидного серебра. В работе, проведенной им совместно с М. В. Савостьяновой (1930), было показано, что теория Релля-Ми позволяет вычислить, исходя из заданных размеров поглощающих металлических центров натрия или серебра, спектральную кривую поглощения естественно или фотохимически окрашенной соли: расчетные и экспериментально установленные кривые поглощения хорошо согласовались друг с другом.

В декабре 1928 г. Т. П. Кравец, выступая на годовом (юбилейном в связи с десятилетием) собрании Оптического института с докладом «Современные взгляды на сущность фотографического процесса», по-новому, на современном уровне знаний, сформулировал взгляд на скрытое фотографическое изображение, как на распределенные в галогидосеребряных эмульсионных кристаллах коллоидные частицы металлического серебра, аналогичные частицам натрия, образующимся при определенных условиях в кристаллах хлористого натрия.

В ноябре 1932 г. на Первой Всесоюзной конференции по научной фотографии в докладе «Физическая природа латентного изображения» вышеупомянутый взгляд получил дальнейшее развитие. Торичан Павлович высказал соображения о том, что коллоидные частицы серебра образуются за счет конденсации первоначально фотолитически образовавшегося атомарно-дисперсного серебра и что известное явление Гершеля заключается в поглощении длинноволнового света такими уже сформировавшимися

мися частицами и в их рассасывании, происходящем в результате фотоэффекта с них в решетку галогидного серебра и превращения атомов серебра частицы в ионы серебра этой решетки.

Экспериментальное подтверждение все эти взгляды нашли в работах учеников Т. П. Кравца: М. В. Савостьяновой, А. С. Топорца, С. В. Чердынцева и П. В. Мейкляра. Так, в частности, в 1934 г. М. В. Савостьянова и А. С. Топорец опубликовали фотографии ультрамикроскопической картины, наблюдающейся при освещении монокристаллов галогидного серебра синим и, соответственно, красным светом. В первом случае образуются отчетливо видимые коллоидные частицы серебра, концентрирующиеся в основном около трещин и иных нарушений кристаллической решетки; при последующем же освещении красным светом, т. е. в условиях явления Гершеля, происходит рассасывание этих частиц. В 1935—1941 гг. С. В. Чердынцев изучил природу явления Вейгерта. Это явление заключается в возникновении наведенной анизотропии галогидосеребряных эмульсионных слоев при освещении их длинноволновым поляризованным светом. Он показал, что это явление представляет собой аналог явления Гершеля с тем отличием, что рассасывающиеся коллоидные частицы серебра не просто равномерно уменьшаются в размерах, а меняют свою форму, превращаясь из шарообразных в эллиптические соответственно направлению электрического вектора падающей световой волны. В 1937 г. А. С. Топорец показал, что предвиденное Торичаном Павловичем атомарно-дисперсное серебро действительно образуется, однако смог его обнаружить лишь в щелочно-галогидной решетке. Наконец, недавно П. В. Мейкляр в результате спектрофотометрических и фотоэлектрических исследований представил достаточно, по видимому, убедительные данные об образовании также и в решетке галогидного серебра атомарно-дисперсного серебра, в дальнейшем приводящего к образованию коллоидной фазы серебра.

Таким образом, было подтверждено основное положение концепции Т. П. Кравца о коагуляционном характере процесса образования центров скрытого фотографического изображения. Следует в этой связи отметить, что в 1955 г. английский физик Н. Мотт, автор совместной с Гэрри теории механизма образования скрытого изображения (1938), отказался от разившегося взгляда, что скрытое фотографическое изображение образуется, минуя атомарную стадию, и стал на точку зрения, близкую к разившей четверть века тому назад Т. П. Кравцем.

Весь перечисленный выше цикл работ школы Т. П. Кравца был начат одновременно и независимо от известных работ Р. Поля и его учеников в Геттингене, посвященных той же проблеме, и привел к гораздо более глубокому и разностороннему пониманию природы и, в значительной мере, механизма образования скрытого фотографического изображения. Мы должны, таким образом, считать Т. П. Кравца родоначальником наших современных взглядов на скрытое фотографическое изображение. Интерес к вопросам скрытого фотографического изображения никогда не ослабевал у Т. П. Кравца. Последний раз он выступил с докладом на тему «Явления Гершеля и Вейгерта с фотоэлектрической точки зрения» на заседании возглавлявшегося им Ленинградского отделения комиссии по научной фотографии и кинематографии АН СССР 16 февраля 1955 г., т. е. всего за 3 месяца до смерти.

Помимо данного, наиболее близкого ему направления, Т. П. Кравец всячески развивал и поддерживал в руководимой им лаборатории другие разделы научной фотографии, настойчиво проводя в жизнь принцип тесной связи теории и практики, научной помощи быстро развивающейся советской фотокинопромышленности, комплексного решения задач.

Поскольку фотография в значительной мере является разделом химической техники, Т. П. Кравец привлек в лабораторию научной фотографии Оптического института многих химиков: К. С. Ляликова (его многолетнего помощника), Г. П. Фаермана (его преемника по руководству лабораторией с 1938 г.), С. Г. Богданова, И. Р. Протас, В. А. Вейденбаха и других, занимавшихся исследованиями в области фотографической желатины, в области теории фотографических эмульсий, оптической сенсibilизации, проявления и последующей химикофотографической обработки, цветной фотографии и кинематографии и т. д. Так, в частности, работы К. С. Ляликова и С. В. Чердынцева по процессу первого (физического) созревания фотографических эмульсий дали основы количественной теории этой важнейшей стадии синтеза эмульсий. Исследования Г. П. Фаермана и его сотрудников — С. Г. Богданова, В. А. Вейденбаха, А. И. Кан-Когана, С. И. Чербова и Н. Н. Шишкиной — привели к построению электрохимической теории проявления, являющейся ныне теоретической основой при разработке рациональной рецептуры проявителей. К. С. Ляликов, И. А. Черный, Л. П. Крылов и другие сотрудники лаборатории разработали технологию гидротипной печати цветных фильмов, еще до Отечественной войны внедренную на киностудии Ленфильм.

Т. П. Кравец развивал также физико-фотографические исследования. Так, Ф. Л. Бурмистров провел работы по разрешающей способности фотографических материалов, приведшие к созданию широко применяемого ныне проекционного резольвометра. Это резольвометрическое направление получило развитие в работах Н. П. Ульянова, И. И. Брейдо, А. Т. Ащеулова и др. По предложению Т. П. Кравца группой сотрудников была разработана энергетическая спектральная сенситометрия фотографических слоев и всесторонне исследованы спектральные свойства последних. Наконец, под общим руководством Т. П. Кравца в 1936—1942 гг. была проведена большая комплексная работа по созданию советской системы сенситометрии черно-белых фотографических материалов, комплекта сенситометрической аппаратуры и группы сенситометрических ГОСТов. За эту работу Т. П. Кравцу и основным ее участникам была присуждена в 1946 г. Сталинская премия.

В послевоенные годы Т. П. Кравец в новой созданной им лаборатории широко развернул работы по оптике красителей и окрашенных сред, т. е. по вопросам, прилежавшим к кругу его интересов в период работы у П. Н. Лебедева.

Для всей научно-организационной деятельности Т. П. Кравца были характерны широкий размах в выборе научных целей, умение подбирать сотрудников и доверять им большие задачи, искусство создания дружной и творческой атмосферы работы в большом научном коллективе, благожелательное и терпеливое и, одновременно, строго взыскательное отношение к научной молодежи.

Педагогическая деятельность Т. П. Кравца вновь широко развернулась в тридцатые и сороковые годы. С 1932 по 1934 г. он состоял заведующим кафедрой оптики Военно-электротехнической Академии, с 1934 по 1951 г. (с перерывом в военные годы) — профессором и, до начала войны, заведующим кафедрой физики Ленинградского университета, а в военные годы — профессором Ленинградской Военно-воздушной инженерной Академии.

Хорошо известна деятельность Т. П. Кравца как историка науки. Ему принадлежат многочисленные статьи и доклады на исторические темы: «Гёте и физика» (1931), «Ньютон и его изучение в России» (1943), «Лобачевский и его время» (1946), «30 лет советской оптики» (1947),

«К истории изобретения фотографии» (1949), ряд докладов и статей о П. Н. Лебедеве, П. П. Лазареве, Д. С. Рождественском и С. И. Вавиллове и т. д. Он был совместно с С. И. Вавиловым редактором полного собрания сочинений М. В. Ломоносова, редактором трудов наших соотечественников: Э. Х. Ленца, Б. С. Якоби и П. Н. Лебедева, перевода трехтомных «Экспериментальных исследований» М. Фарадея, «Документов по истории изобретения фотографии (переписка Ж. Н. Ньепса, Ж. М. Дагерра и других лиц)», вышедшей двумя изданиями «Теории электронов» Г. А. Лорентца и ряда других книг.

Многообразная научно-общественная деятельность Т. П. Кравца, начавшаяся еще до революции, широко развернулась после Октябрьской революции. Он был председателем отделения физики и президентом Русского физико-химического общества (1927—1928), председателем Ленинградского инженерно-технического общества кинофотопромышленности (1935—1937), организатором ряда научно-фотографических конференций и совещаний (1932, 1941, 1949, 1953), заместителем председателя комиссии Академии наук СССР по истории физико-математических наук (1945—1952) и по научной фотографии и кинематографии (1948—1955) и т. д.

В 1943 г. Т. П. Кравец был избран членом-корреспондентом АН СССР по физико-математическому отделению. Его научная и педагогическая деятельность была высоко оценена Советским правительством: он был награжден орденами Ленина, Трудового Красного Знамени, Красной Звезды и Знак почета и рядом медалей.

Торичан Павлович Кравец скончался на 80-ом году жизни в Ленинграде 21 мая 1955 г. после непродолжительной тяжелой болезни. До последних дней жизни он был подвижен, энергичен и полон творческих сил.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

От редакции	3
К. В. Чибисов. Исследование природы фотографической чувствительности	5
К. С. Ляликов. К теории физического созревания фотографических эмульсий	39
С. Я. Плотичер и Е. А. Нестеровская. Сложная структура спектра поглощения окрашенных щелочно-галогидных кристаллов	55
Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина. Исследование взаимодействия бензолсульфиновоокислого натрия с ионами серебра и бромистым серебром	75
Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина. Исследование 5-метил-7-окси-1, 3, 4-триазоиндолизина ста-соли и его реакций с ионами серебра и бромистым серебром	81
В. А. Павлова, Г. П. Фаерман. Взаимодействие ди-(фенилтетразол)дисульфида и фенилмеркаптотетразола с ионами серебра	95
Г. П. Фаерман, В. С. Козья. Фотографическое действие 2-меркаптобензоксазола	107
Г. П. Фаерман, А. П. Плетнев. Исследование скоростей восстановления бромистого серебра и серебряных солей фотографических стабилизаторов	114
Ю. К. Вифанский, Ю. Н. Гороховский, И. Н. Конюшкова. Исследования по сенситометрии многослойных цветофотографических материалов. VI. Взаимосвязь между двумя способами количественной оценки цветных полей	127
Г. Н. Раутиан, Н. В. Лобанова, Н. И. Сперанская. Пороги цветоразличения в концентрационном выражении для изображений на цветной позитивной пленке	145
К. И. Мархилевич, В. И. Шеберстов. Критический обзор критериев светочувствительности, используемых в различных сенситометрических системах	161
С. М. Леви, О. К. Смирнов. Действие смачивателей при поливе фотографической эмульсии в системе эмульсия — подложка	182
А. С. Полянский. Жизнь и деятельность А. Ф. Шорина — изобретателя советской системы оптической звукозаписи	193
Ю. Н. Гороховский. Т. П. Кравец (к 80-й годовщине со дня рождения)	200

Успехи научной фотографии, т. V

*Утверждено к печати
Комиссией по научной фотографии и кинематографии
при Отделении химических наук
Академии наук СССР*

*
Редантор издательства К. И. Мархилевич
Технический редактор С. Г. Новикова

*
РИСО АН СССР 2-20В. Сдано в набор 14/XII 1956 г.
Т-02331. Подп. в печать 26/III 1957 г. Формат бум. 70×108^{1/8}.
Печ. л. 13-17,81+5 вкл. Уч.-изд. л. 16,5+0,6 вкл. Тираж 2000.
Изд. № 1847. Тип. зак. 1109
Цена 12 р.

*
Издательство Академии наук СССР.
Москва Б-64, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР.
Москва Г-99, Шубинский пер., д. 10

3

Цена 12 р.