

17-1336

7

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

VII

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
КОМИССИЯ ПО НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ И КИНЕМАТОГРАФИИ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

том VII

ПРИРОДА ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНЫХ
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ.

ОПТИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ
И ГИПЕРСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ.

ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

10-201
РАННИЙ РАЙОН
АЭТОКЕНА
400 МЕТРОВЫХ СЛ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва • 1960

17-1336

778
У-781 I650I7
Успехи научной
фотографии
Т. VII I4-65

I650I7

478.3
У781

Седьмой том «Успехов научной фотографии» содержит статьи из редакционного портфеля Журнала научной и прикладной фотографии и кинематографии.

В публикуемых статьях рассматриваются вопросы, связанные с изготовлением и обработкой галодосеребряных светочувствительных слоев: природа фотографической чувствительности, сохраняемость фотографических слоев, вопросы теории и технологии изготовления фотографических эмульсий, оптической сенсibilизации и, наконец, химико-фотографической обработки чернобелых и цветопечатных материалов.

Во многих статьях содержатся результаты научных исследований авторов статей. В сборник включено также несколько обзоров по актуальным вопросам теории химико-фотографических процессов.

Редакционная коллегия:

член-корр. АН СССР К. В. Чибисов (отв. редактор),
канд. хим. наук доцент В. И. Шеберстов (зам. отв. редактора),
докт. хим. наук проф. Ю. Н. Гороховский,
докт. техн. наук проф. Г. А. Истомин,
канд. хим. наук И. И. Левкоз.

165017

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

1. ПРИРОДА ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

К. В. ЧИБИСОВ

ПРИРОДА И ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

(по поводу теории Митчелла)

Сложный вопрос о природе и формировании фотографической чувствительности не только не потерял своего значения в настоящее время, но, наоборот, стал особо важной областью теории фотографических эмульсий. Это можно объяснить двумя причинами: во-первых, не ослабевающей потребностью повышения светочувствительности к световым потокам любой интенсивности и, во-вторых, желанием преодолеть возникающие здесь трудности путем использования современных достижений физики и химии. Эти задачи представляются особенно важными для изыскания как средств дальнейшего повышения светочувствительности, так и новых, более совершенных светочувствительных систем.

В развитии взглядов на природу фотографической чувствительности огромное влияние оказали работы, с одной стороны, Шеншарда [1] по химической сенсibilизации и теории центров светочувствительности и, с другой, — Герни и Мотта [2] в области квантово-механических представлений образования скрытого изображения. Примыкая к этим основным направлениям, развивались исследования многих других авторов, в которых дополнялись и уточнялись отдельные положения указанных теорий. К числу этих исследований можно отнести важные работы Кравца, Савостьяновой, Кириллова, Мейкляра, Поля, Эггерта, Аренса, Мейдингера, Ото, Совенье, Берга, Уэбба, Кэрролла и др. Обе упомянутые выше теории давали объяснение многим экспериментальным фактам фотографического процесса и получили всеобщее признание, хотя они и имели свои слабые места. К числу последних должно быть отнесено рассмотрение только природы и функций примесных центров и превращения фотоэлектронов, тогда как о других локальных нарушениях решетки эмульсионных микрокристаллов и судьбе «положительных дырок» указанные теории фактически умалчивали.

В течение последних десяти лет большой вклад в теорию фотографического процесса был сделан работами Митчелла [3] в области фотохимии кристаллов галогенидов серебра. Полученные им данные не только заполнили отмеченные пробелы, но и внесли принципиально новые представления. В результате изучения различных сторон фотолиза, травления, проявления и химической сенсibilизации кристаллов бромистого серебра, а также теоретического анализа энергетических уровней и расчета энергии связей простейших частиц серебра, Митчелл [4] сделал ценные

сопоставления и обобщения всех накопленных фактических данных и пришел к выводам, отличающимся от прежних теоретических концепций. На основе этих материалов была предложена [5] новая теория фотографического процесса.

Теорию Митчелла следует оценить как весьма интересный и важный дальнейший шаг в развитии представлений о механизме отдельных стадий фотографического процесса. Теория весьма тщательно разработана и распространяется на различные детали и эффекты этого сложного процесса. Соглашаясь со многими сторонами новой теории, — особенно с развитым ею представлением о локальных нарушениях кристаллов бромистого серебра и их функциях, нельзя не заметить, что некоторые факты, полученные нами [6] при изучении формирования фотографической чувствительности, не были приняты во внимание автором теории или были отвергнуты без достаточной критической оценки. Вместе с тем попытка интерпретировать в рамках теории Митчелла накопленный материал в указанной области наталкивается на некоторые противоречия. Так как основные положения, вытекающие из экспериментальных данных о формировании фотографической чувствительности, касаются природы, локализации и функций примесных центров, то в настоящем сообщении, после краткого изложения главнейших положений теории Митчелла, будут рассмотрены химико-фотографические и спектрофотометрические данные о примесных центрах и высказаны критические замечания по поводу новой теории.

1. Теория фотографической чувствительности, предложенная Митчеллом

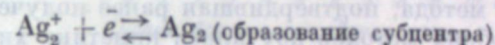
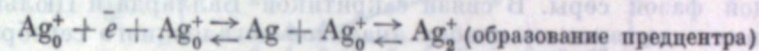
Систематические экспериментальные исследования Митчелла с сотрудниками, результаты которых положены в основу пересмотра теории Герни и Мотта, были посвящены изучению локализации фотохимического процесса и влиянию химической сенсibilизации на светочувствительность кристаллов бромистого серебра, получавшихся из расплава. Хеджес и Митчелл [7] прежде всего доказали существование полиэдрической субструктуры в макрокристаллах и ее значение при фотоллизе. Ими было показано, что серебро в первую очередь отлагается в местах контактных поверхностей. В связи с этим следует заметить, что М. В. Савостьянова и А. С. Топорец [8] также обнаружили подобную топографию фотолитического образования серебра. При помощи кардиоид-конденсора они наблюдали выделение частиц серебра главным образом вдоль трещин и других нарушений в тонких кристаллических слоях галогенидов серебра. Такие слои получались между кварцевыми пластинками, куда расплавленная соль затягивалась капиллярными силами.

Представление о блочной структуре Иванс и Митчелл [9] распространили и в известной степени экспериментально доказали также и в отношении эмульсионных микрокристаллов. Они показали, что места начального действия света и травления совпадают, представляя области наибольших нарушений микрокристаллов.

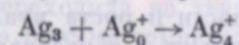
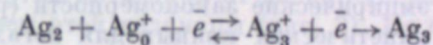
Далее Митчеллом [10—12] были высказаны соображения, что продукты химической сенсibilизации играют роль акцепторов «положительных дырок», а не электронов. В связи с этим он предложил считать [13—18] выходы зон беспорядка на поверхность кристалла центрами светочувствительности, поскольку в таких участках сконцентрированы наиболее реакционно-способные нарушения решетки. Ввиду этого около цент-

ров светочувствительности, по Митчеллу [12, 17—19], должны преимущественно отлагаться продукты химической сенсibilизации (Ag_2S , Ag), так как их образование связано с уходом в раствор ионов брома, а эту способность имеют ионы на изломе, сконцентрированные в местах нарушений. Митчелл считает, кроме того, что центры серебра локализируются не на кристаллической поверхности, а в адсорбированной желатиновой пленке, тогда как молекулы сернистого серебра сами адсорбированы на поверхности эмульсионных микрокристаллов. В качестве доказательств он приводит следующие наблюдения [16]. При снимании с макрокристалла бромистого серебра влажной желатиновой пленки эффект восстановительной сенсibilизации исчезает, тогда как эффект сернистой сенсibilизации изменяется незначительно. В случае комбинированной, восстановительной и сернистой сенсibilизации при продолжительном созревании эмульсии атомы серебра диффундируют к сернистосеребряным центрам и образуют центры вуали [11, 18], причем сенсibilизированные таким образом эмульсии плохо сохраняются.

Митчелл принимает [9, 12, 15, 18] для образования скрытого изображения и глубокого фотолиза два различных механизма. В случае короткого освещения скрытое изображение возникает в результате следующих вторичных процессов:



Устойчивые субцентры превращаются при дальнейшем действии света в центры проявления; они могут также вызывать процесс проявления в энергичных проявителях с продолжительным индукционным периодом. Превращение субцентра в центр проявления осуществляется, по Митчеллу, следующими ступенями:



Митчелл считает минимальным размером центра проявления положительно заряженную частицу серебра из четырех атомов. И в механизме глубокого фотолиза он принимает, что серебряные частицы, находящиеся в контакте с кристаллом бромистого серебра, приобретают положительный заряд за счет адсорбированных ионов серебра. Поэтому такие частицы с положительным потенциалом не могут, по Митчеллу, взаимодействовать с «положительными дырками». Последние связываются (после взаимодействия с ионами брома на изломе и выходе на поверхность) адсорбированными молекулами сернистого серебра или желатиной и находящимися в ней частицами серебра. Явление сольризации Митчелл [4] объясняет ребромированием после использования бром-акцепторной емкости желатины и продуктов химической сенсibilизации.

Таким образом, по теории Митчелла, которая включена в обзор, изложенный им совместно с Моттом [5], образование скрытого изображения при комнатной температуре заключается во взаимодействии фотоэлектронов с ионами серебра с образованием в несколько ступеней групп атомов серебра. Наименьшие стабильные группы состоят из молекул Ag_2 , адсорбированных на наружной и внутренней поверхностях кристалла бромистого серебра. При глубоком фотоллизе электроны закрепляются на

положительно заряженных частицах серебра, которые после нейтрализации снова адсорбируют ионы серебра; следовательно, рост частицы серебра осуществляется дискретным процессом, отличающимся от механизма Герни и Мотта обратным порядком присоединения к частице серебра фотоэлектронов и ионов серебра. Своеобразная черта новой теории состоит в том, что скрытое изображение возникает без непосредственного участия примесных центров, образующихся во время созревания, — последним отводится вспомогательная роль акценторов «положительных дырок», которая оказывает влияние на уровень светочувствительности.

2. Химико-фотографические данные о природе примесных центров

В вопросе о примесных центрах, образование которых является наиболее характерным для понимания химического созревания, необходимо рассмотреть две стороны — химическую природу центров и их топографию. Для изучения данного вопроса применялась химико-аналитическая и спектрофотометрическая методики. Для выяснения химической природы примесных центров были параллельно использованы [20] два микрохимических метода — определение негалоидного серебра и связанной твердой фазы серы. В связи с критикой Балларда и Цюльке [21], выражавшими сомнение по поводу анализов негалоидного серебра, была повторена проверка метода, подтвердившая ранее полученные результаты [22]. При помощи обоих методов изучалась кинетика химического созревания, т. е. накопления негалоидного серебра и удержанной серы. Эти [23] исследования показали, что руководствоваться абсолютными значениями отдельных микроанализов практически бесплодно, — только кинетические данные при сопоставлении их с изменением светочувствительности и ростом вуали в процессе второго созревания позволили сделать важные выводы. Проведенное сопоставление [6] дало возможность обнаружить следующие типичные эмпирические закономерности (рис. 1):

- 1) сопряженность кинетических кривых для негалоидного серебра и изменения светочувствительности и роста вуали;
- 2) автокаталитический характер образования негалоидного серебра;
- 3) существование совпадающего индукционного периода для роста вуали и образования негалоидного серебра;
- 4) достижение максимальной светочувствительности в конце указанного индукционного периода;
- 5) падение светочувствительности и резкий рост вуали после прекращения удерживания твердой фазы серы.

При изучении вопроса о взаимосвязи между топохимическими реакциями и изменением фотографических свойств (светочувствительности и вуали) наблюдались [24] случаи, когда сера вовсе не была обнаружена на твердой фазе эмульсии, хотя температура во втором созревании повышалась до 57° . В других случаях при повышении температуры содержание негалоидного серебра начинало все больше и больше превышать количество сернистого серебра (если считать, что удержанная сера находится в виде Ag_2S).

Важные результаты для понимания взаимообусловленности между топохимическими превращениями и изменениями фотографических свойств были получены [25] при изучении температурной зависимости тех и других процессов. Для изменения светочувствительности, роста вуали и накопления негалоидного серебра было установлено, что температурная зависимость скорости этих процессов имеет линейный вид (подчиняется урав-

нению Аррениуса). Вместе с тем температурная зависимость скорости удерживания серы показывает сложную картину, а именно излом прямых, разграничивающий высокотемпературную область с относительно

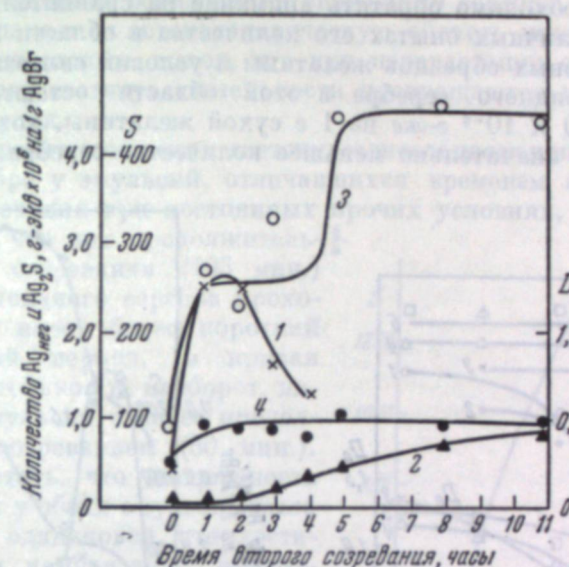


Рис. 1. Кривые кинетики второго созревания:

1 — изменение светочувствительности (S); 2 — рост вуали (D_v); 3 — образование негалоидного серебра (Ag_{neg}); 4 — накопление серы, считая на Ag_2S (А. А. Михайлова).

малым значением энергии активации от низкотемпературной области с более высоким значением этой величины (рис. 2). Из опытов с желатиной, в случае которой сера не переходила на твердую фазу эмульсии, было, кроме того, обнаружено, что прямые температурной зависимости первых

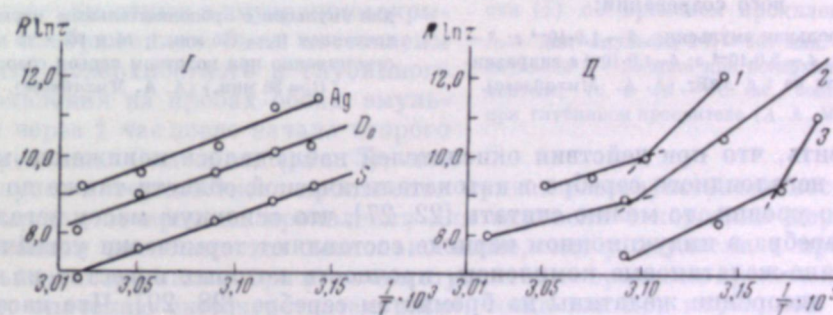


Рис. 2. Температурная зависимость:

I — скорости изменения светочувствительности (S), скорости роста вуали (D_v) и скорости образования негалоидного серебра (Ag_{neg}); II — скорости удерживания серы во время второго созревания; 1, 2, 3 — кривые для разных образцов желатины (А. А. Михайлова).

трех процессов параллельны друг другу [24, 26]. Это показывает равенство энергии активации восстановительного процесса и тех топохимических превращений, которые обуславливают изменение светочувствительности.

сти и рост вуали. Иными словами, можно предполагать, что изменения того и другого свойств эмульсии зависят от одной и той же причины, а именно, от образования серебряных примесных центров.

Для разъяснения химического смысла кинетических кривых негалоидного серебра необходимо обратить внимание на сравнительно небольшие колебания в различных опытах его количества в области индукционного периода; для разных образцов желатины и условий синтеза эмульсий количества негалоидного серебра в этой области остаются в пределах $1,0 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-6}$ г-эке на 1 г сухой желатины, хотя метод позволяет определять значительно меньшее количество серебра. Если к этому

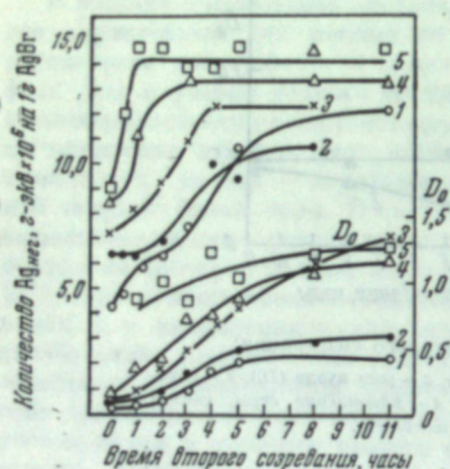


Рис. 3. Изменение кинетики роста вуали (D_0) и образования негалоидного серебра (Ag_{neg}) в зависимости от количества гидразина, введенного в конце первого созревания:

1 — контрольная эмульсия; 2 — $1,0 \cdot 10^{-4}$ г; 3 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ г; 4 — $5,0 \cdot 10^{-3}$ г; 5 — $1,0 \cdot 10^{-2}$ г гидразин-сульфата на 1 г $AgBr$ (А. А. Михайлова).

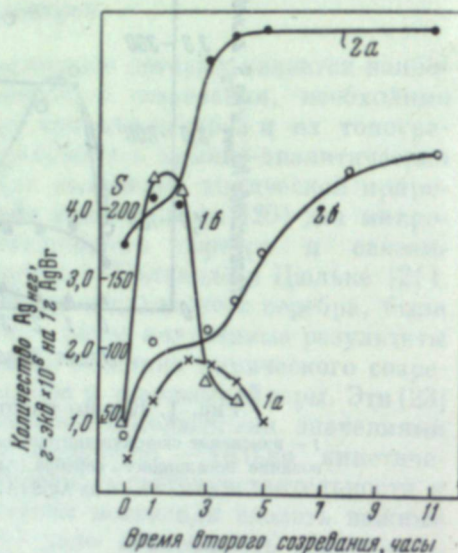


Рис. 4. Кривые кинетики второго созревания:

1а — изменение светочувствительности (S); 2а — образование негалоидного серебра (Ag_{neg}) для эмульсии с продолжительным первым созреванием ($t_1 = 105$ мин.); 1б и 2б — то же, соответственно при коротком первом созревании ($t_1 = 30$ мин.) (А. А. Михайлова).

прибавить, что при действии окислителей наблюдалось понижение количества негалоидного серебра в автокаталитической области также до указанного уровня, то можно считать [22, 27], что основную массу негалоидного серебра в индукционном периоде составляют термически устойчивые серебряно-желатиновые комплексы, прочность которых известна из опытов по адсорбции желатины на бромистом серебре [28, 29]. Что касается автокаталитической части кривой для негалоидного серебра, то она, по всей вероятности, выражает образование свободного серебра, когда его количество превышает содержание серебряно-желатиновых комплексов. Подтверждением этому могут служить следующие наблюдения: 1) сокращение индукционного периода для негалоидного серебра во втором созревании при введении в эмульсию в конце первого созревания восстановителя [30] (рис. 3) и 2) исчезновение «скачка» на кинетической кривой негалоидного серебра под действием соли золота, прибавленной в начале второго созревания [22].

Описанные данные о негалоидном серебре и непременное существование сопряженности, не устраняемой никакими изменениями условий первого и второго созревания, показывают, что увеличение светочувствительности до максимума при небольшом росте вуали протекает в стадии индукционного периода образования свободного серебра, тогда как резкий рост вуали падает на автокаталитическую область кинетической кривой. Отсюда можно сделать вывод, что при перерастании серебряные центры из активаторов светочувствительности превращаются в центры спонтанного проявления.

При сравнении изменения светочувствительности и накопления негалоидного серебра у эмульсий, отличавшихся временем эмульсификации и первого созревания при постоянных прочих условиях, было обнаружено [31] (рис. 4), что при продолжительном первом созревании (105 мин.) кривая негалоидного серебра проходит выше и имеет более короткий индукционный период, а кривая светочувствительности, наоборот, ниже, чем у эмульсии с менее продолжительным созреванием (30 мин.). Следует заметить, что дисперсность твердой фазы у обеих эмульсий была практически одинаковой, что достигалось путем компенсации продолжительного физического созревания моментальной эмульсификацией и, наоборот, короткого созревания удлиненной эмульсификацией (15 мин.).

В целях доказательства, что описанное различие у эмульсии вызывается влиянием внутренних примесных центров, слишком повышенная концентрация которых не благоприятно отзывалась на соотношении между поверхностным и внутренним скрытым изображением, были поставлены опыты поверхностного и глубинного проявления на пробах обеих эмульсий через 1 час после начала второго созревания. Оказалось (рис. 5), что в случае поверхностного проявления кривая светочувствительности в зависимости от времени проявления для эмульсии с коротким первым созреванием располагается несколько выше, чем у эмульсии с продолжительным созреванием, при этом они стремятся со временем проявления к одному значению светочувствительности, тогда как при глубинном проявлении соответствующие кривые, начиная с двух минут проявления, очень резко расходятся — у эмульсии с продолжительным созреванием наблюдается сильный рост светочувствительности, у эмульсии же с коротким созреванием — падение этой величины. Такая картина хорошо объясняется различием в образовании внутренних примесных центров.

Очень важное подтверждение серебряной природы примесных центров получено при изучении фотографической активности желатины. Путем микроаналитического определения связывания ионов серебра желатиной в растворе при равных концентрациях этих ионов показана [32] известная

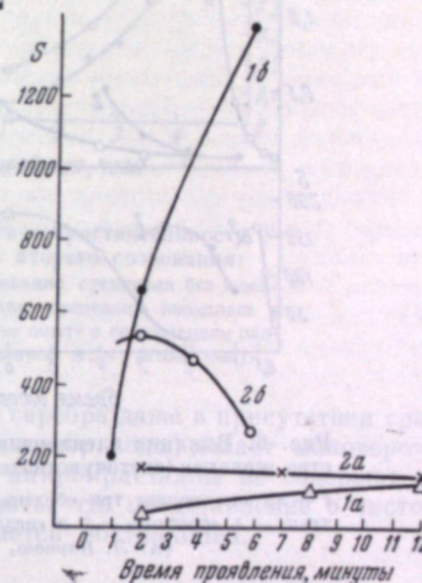


Рис. 5. Изменение светочувствительности (S) со временем проявления ($t_{пр}$): 1а — для эмульсии с $t_1 = 105$ мин. и 2а — для эмульсии $t_1 = 30$ мин. при поверхностном проявлении; 1б и 2б — то же, соответственно при глубинном проявлении (А. А. Михайлова).

последовательность взаимодействия активных примесей с ионами серебра, а именно сначала вступают в реакцию два типа комплексообразующих примесей, имеющих наибольшее сродство к ионам серебра, затем соединение с лабильной серой и, наконец, восстановители. Содержание комплексообразующих примесей в желатине определяет скорость химического созревания [33]; один тип, имеющий кислотную природу, ускоряет этот процесс, другой тип, обладающий основными свойствами, наоборот, замедляет созревание. Электродиализ желатины полностью подтвердил эти данные, — если воспользоваться пятикамерным электродиализатором,

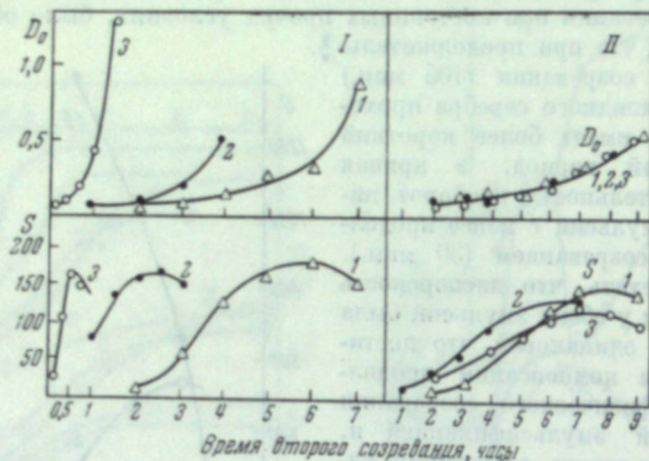


Рис. 6. Влияние электродиализа на фотографические свойства желатины (светочувствительность S и плотность вуали D_0): I — до электродиализа три образца желатины разной активности («быстрая» — 3, «средняя» — 2 и «медленная» — 1); II — после электродиализа (А. Л. Карпова, А. А. Михайлова).

то в анодной фракции собираются соединения с лабильной серой, восстановители и комплексообразующие вещества, ускоряющие созревание, тогда как в катодную фракцию переходят ускорители. Сложный состав анодной фракции может быть показан при помощи хроматографического метода: если пропустить этот раствор через колонку с окисью алюминия и проявить раствором нитрата серебра, то получаются три кольца — коричневое — вследствие образования сернистого серебра, бесцветное — от комплексообразующих соединений и серое — вследствие восстановления. Вместе с тем свойства желатины после электродиализа нивелируются — в них не удается обнаружить содержащихся ранее активных примесей, они вызывают одинаково медленное химическое созревание, однако позволяют получать прежнюю величину максимальной светочувствительности (рис. 6). Химическая сенсibilизация в данном случае вызывается, по всей вероятности, бром-акцепторной способностью желатины, что является достаточным для образования серебряных примесных центров. Подтверждением этому может служить следующее наблюдение: поверхность кристалла бромистого серебра, нагретого некоторое время в воде, покрывается серебряной пленкой [34]. Этим объясняется также возможность проведения второго созревания в воде без прибавления желатины (рис. 7).

Таким образом, многочисленные химико-фотографические опыты и наблюдения приводят к выводу о неперменном существовании в эмульсионных микрокристаллах серебряных примесных центров, образующихся не только на поверхности в стадии второго созревания, но также во время первого созревания в локальных нарушениях кристаллической решетки, создающих подобие полиэдрической субструктуры.

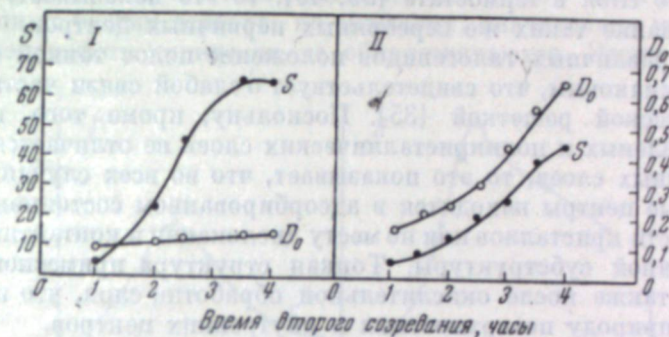


Рис. 7. Кривые изменения светочувствительности S и роста вуали D_0 в стадии второго созревания: I — контрольный опыт; II — созревание суспензии без желатины: перед нанесением слоя порция суспензии вводилась в ту же желатину, что и в контрольном опыте с соблюдением одинаковой концентрации (Н. В. Макаров, А. А. Михайлова).

Легкая восстанавливаемость бромистого серебра даже в присутствии сравнительно слабых акцепторов брома (например, воды) делает маловероятным представление, что эмульсионные микрокристаллы не содержат серебряных центров. Поэтому можно думать, что представление о чистом, несенсибилизированном кристалле является абстракцией.

3. Спектрофотометрические данные о серебряных примесных центрах в эмульсионных микрокристаллах

Представляло значительный интерес установить существование примесных центров путем их непосредственного наблюдения. Это оказалось возможным благодаря разработанному Е. А. Кирилловым [35] чрезвычайно чувствительному спектрофотометрическому методу. Используя дифференциальный принцип измерения, Е. А. Кириллов открыл тонкую структуру в примесном спектре галогенидов серебра. Поскольку такие измерения многократно повторялись на разных установках, разными лицами и при разнообразных условиях приготовления препаратов, то можно считать существование тонкой структуры в примесном спектре непреложным фактом. Средняя квадратичная погрешность в таких измерениях была меньше одной десятой процента, тогда как величина эффекта выражалась несколькими десятками и даже доходила до одного и больше процентов. Применение установки с двойным фотоэлементом [36] или со светомерным шаром [37], позволившим свести влияние светорассеяния до минимума, показало, что такая структура полностью сохраняется, — следовательно, это явление связано с действительным поглощением. Картина тонкой структуры наблюдалась в случае как плавленных и поликристаллических слоев галогенидов серебра без связующей среды, так и слоев липпмановской эмульсии.

Сходство тонкой структуры при практически полном совпадении максимума узких полос в случае фотохимически окрашенных слоев и скрытого изображения, а также в случае аддитивного окрашивания и напылений серебра в вакууме свидетельствует, что ответственными за тонкую структуру примесного спектра являются частицы серебра, состоящие из небольших групп атомов. Так как одинаковая тонкая структура наблюдается при созревании реальной эмульсии [38], а также при нагревании эмульсионного слоя в термостате [39, 40], то это показывает, что имеет место образование таких же серебряных первичных центров.

В случае различных галогенидов положение полос тонкой структуры оказалось одинаковым, что свидетельствует о слабой связи частиц серебра с кристаллической решеткой [35]. Поскольку, кроме того, примесный спектр у плавных и поликристаллических слоев не отличается от спектра эмульсионных слоев, то это показывает, что во всех случаях серебряные примесные центры находятся в адсорбированном состоянии на внешней поверхности кристаллов или по месту дислокации и контактных поверхностей мозаичной субструктуры. Тонкая структура примесного спектра сохраняется также после окислительной обработки слоя, что показывает одинаковую природу поверхностных и внутренних центров.

Исследование фотопроводимости [35] кристаллов галогенидов серебра выявило прямую связь между фотоэффектом и тонкой структурой примесного спектра, а именно соответствие между максимумами фотоэффекта и полос тонкой структуры. Это было подтверждено исследованием [41] спектрального распределения фотовольтаического эффекта на бромосеребряных электродах, причем было показано, что данный эффект также характеризуется тонкой структурой с одинаковыми положениями максимумов, как в примесном спектре. Эти наблюдения также доказывают, что серебряные центры находятся в равновесии с галогенидом серебра, следовательно, — непосредственно с ним связаны адсорбционным взаимодействием. Дополнительным подтверждением такого вывода может служить явление «выцветания» [42] — разрушения центров как фотохимической окраски и скрытого изображения, так и первичных. Способность первичных центров разрушаться под действием света еще раз показывает их общую природу с центрами фотохимической или аддитивной окраски. Однако существует некоторая особенность разрушения первичных центров [43] по сравнению с выцветанием центров окраски, а именно разрушение центров окраски оказывается избирательным, — оно максимально в спектральной области действующего света, тогда как это явление у первичных центров распространяется равномерно по всему спектру. Это отличие позволяет сделать вывод, что первичные центры являются более однородными по своим размерам.

В согласии с этими наблюдениями находятся экспериментальные данные, касающиеся изменения примесного спектра со временем созревания [44]. Для разных моментов первого и второго созревания реальной эмульсии строились изохроматические кривые (рис. 8), показывающие зависимость поглощения от времени созревания. Оказалось, что такие кривые для разных длин волн, во-первых, более или менее подобны и, во-вторых, имеют постоянные максимумы, соответствующие некоторому времени созревания, при котором достигается максимальная светочувствительность. Такая картина может быть объяснена двумя причинами: во-первых, однородностью первоначальных центров, образующихся при созревании, и, во-вторых, неоднозначным изменением их концентрации. Последняя особенность, можно предполагать, является результатом своего рода «коагуляции» первоначальных частиц серебра вследствие перераспреде-

ления его атомов путем миграции. Это находится в согласии с наблюдениями Митчелла [10, 12] о легкой мигрирующей способности атомов свободного серебра. В начальный период созревания образование первичных частиц серебра превышает по скорости их «коагуляцию», позднее, вследствие ускорения перераспределения, концентрация первоначальных частиц начинает уменьшаться, что, очевидно, отзывается на интенсивности обуславливаемого ими светопоглощения. Вместе с тем число образующихся более крупных частиц серебра, по-видимому, значительно меньше, поэтому они спектрофотометрически не обнаруживаются. Этому способствует

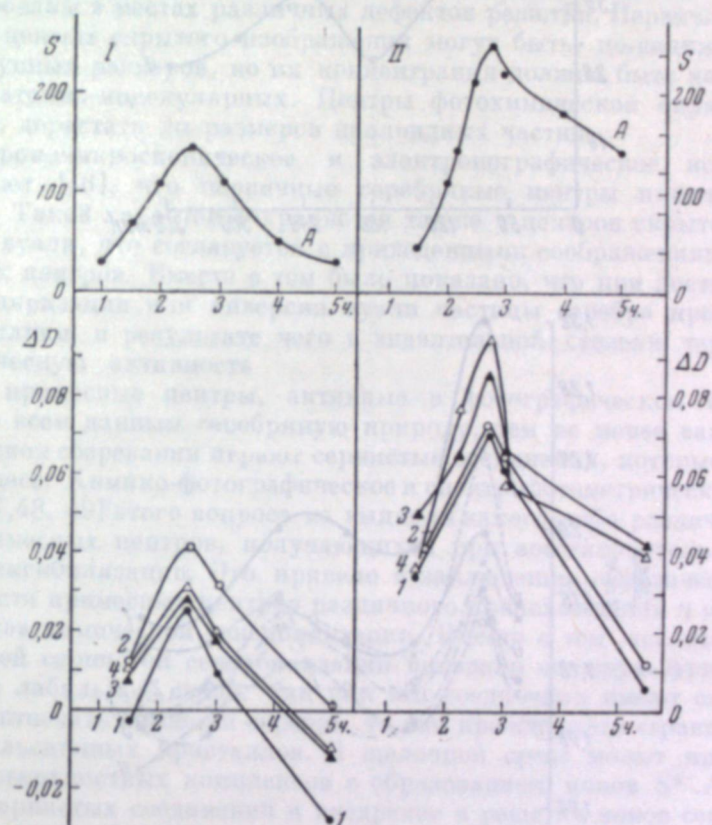


Рис. 8. Изохроматические кривые, показывающие зависимость поглощения от времени второго созревания t_2 :

I — бромосеребряная эмульсия; II — бромйодосеребряная эмульсия, 5 мол. % AgI; 1 — λ 450 мкм; 2 — λ 600 мкм; 3 — λ 700 мкм; 4 — 800 мкм (Б. Г. Варшавер); ΔD — оптические плотности примесного спектра; кривая A показывает изменение светочувствительности S.

то обстоятельство, что спектрофотометрические измерения производились близко к границе возможной чувствительности применявшихся приборов (спектрофотометр СФ-4, типа Бекмана, и спектрофотометрическая установка Е. А. Кириллова со светомерным шаром).

К сказанному следует добавить, что картина изменения интенсивности поглощения со временем первого созревания оказалась более сложной (рис. 9); это, по-видимому, связано с протеканием кристаллизационного процесса и своего рода «обновлением» поверхности растущих кристаллов с образованием реакционно-способных участков. Во всяком случае, важ-

ним является факт, что в стадии первого созревания также имеет место центрообразование, причем примесные центры должны оставаться во внутренних локальных нарушениях микрокристаллов.

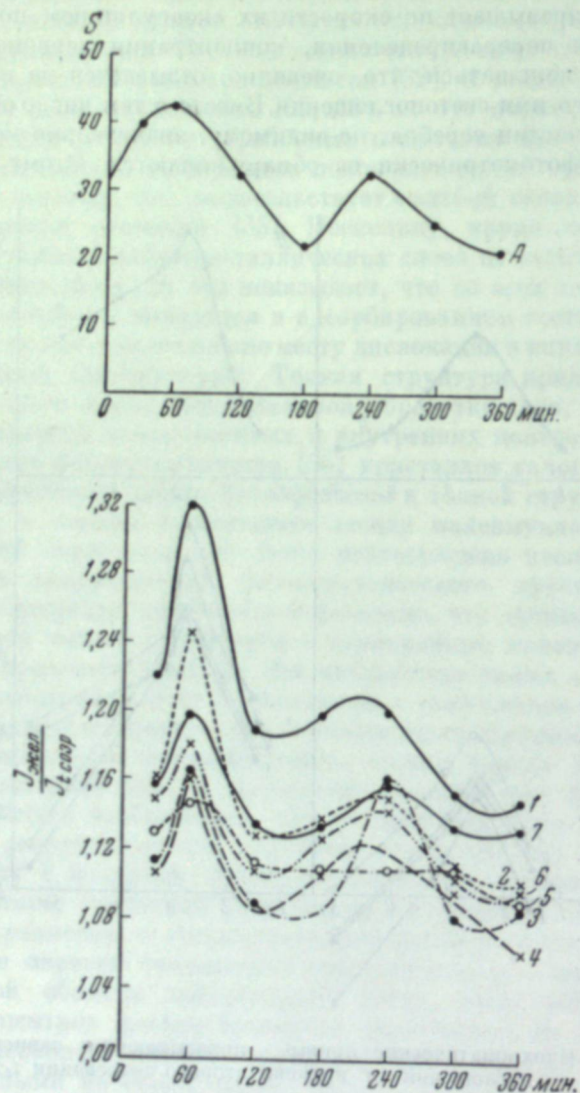


Рис. 9. То же, что на рис. 8, но для первого созревания:

1 — λ 450 мкм; 2 — λ 470 мкм; 3 — λ 530 мкм; 4 — λ 590 мкм; 5 — λ 650 мкм; 6 — λ 710 мкм; 7 — λ 770 мкм; кривая А показывает изменение светочувствительности от времени первого созревания t_1 (Ж. Л. Броун).

Существенное значение для понимания природы фотографической чувствительности имеет вопрос о размерах и структуре примесных центров. В связи с этим чрезвычайно интересными являются следующие наблюдения [45]. При исследовании спектрального поглощения серебряного золя по методу Е. А. Кириллова была также обнаружена тонкая структура, но на фоне колоколообразной кривой поглощения, обычной для золя. Однако эта структура исчезала при сливании золя по влажной коллоидной

пленке, при этом она появлялась в спектре этой пленки. Приведенные фактические данные, во-первых, показывают, что, кроме коллоидной степени дисперсности, частицы серебра могут находиться в другом состоянии, будучи адсорбированы на сравнительно крупных коллоидных частицах. Можно предполагать, что в этом случае частицы серебра, ответственные за тонкую структуру, имеют атомно-молекулярную дисперсность и в таком виде они оказываются очень устойчивыми, — при хранении золя в течение двух лет тонкая структура не исчезала. Во-вторых, рассмотренные наблюдения подтверждают, что примесные центры, особенно первичные, имеют также атомно-молекулярный характер и в эмульсионных кристаллах адсорбированы в местах различных дефектов решетки. Первичные центры, а также центры скрытого изображения могут быть, по-видимому, также более крупных размеров, но их концентрация должна быть во много раз меньше атомно-молекулярных. Центры фотохимической окраски могут, очевидно, дорастать до размеров коллоидных частиц.

Электрономикроскопическое и электронографическое исследования показывают [46], что первичные серебряные центры имеют аморфное строение. Такой характер сохраняется также у центров скрытого изображения и вуали, что согласуется с приведенными соображениями о размерах таких центров. Вместе с тем было показано, что при достижении момента соляризации или инверсии вуали частицы серебра превращаются в кристаллики, в результате чего в значительной степени теряют свою каталитическую активность.

Хотя примесные центры, активные в фотографическом отношении, имеют по всем данным серебряную природу, тем не менее важную роль в химическом созревании играют сернистые соединения, которые ускоряют этот процесс. Химико-фотографическое и спектрофотометрическое исследования [47, 48, 49] этого вопроса не выявили какого-либо различия в свойствах примесных центров, получающихся при восстановительной и сернистой сенсibilизации. Это привело к заключению о физической тождественности примесных центров различного происхождения и об единстве обоих видов химической сенсibilизации. Вместе с тем исследование искусственной сернистой сенсibilизации показало сложную функцию соединений с лабильной серой. Так как эти соединения имеют способность взаимодействовать с ионами серебра, то они прежде всего «травят» поверхность эмульсионных кристаллов. В щелочной среде может происходить распад поверхностных комплексов с образованием ионов S^{2-} . Адсорбция молекул сернистых соединений и внедрение в решетку ионов серы, сопровождающееся освобождением ионов брома, должны происходить в первую очередь в «слабых» местах кристаллической поверхности, т. е. в местах выходов локальных нарушений, являющихся наиболее реакционно-способными участками. Если концентрация ионов серы невелика, то можно предполагать, что вследствие отрицательного сродства атома серы ко второму электрону (-6 ± 2 эв) будет происходить топохимическая реакция: $Ag_0^+ + S^{2-} \rightarrow Ag + S^-$, где Ag_0^+ — слабо связанный с решеткой ион. При больших концентрациях ионов серы будет выделяться сернистое серебро в виде адсорбированных частиц новой фазы, что, как показывает опыт [47], вызывает десенсибилизацию.

Спектрофотометрические измерения сернистосеребряной эмульсии показали [50], что ее спектр поглощения отличается своеобразным характером, — тонкая структура в нем слабо выражена. Центры, образующиеся в такой эмульсии при экспонировании, не выцветают под действием красного цвета, как это наблюдалось в случае примесных центров у галогенидов серебра.

К вопросу о сернистой сенсibilизации следует добавить, что тиосульфат натрия отличается от других сернистых сенсibilизаторов тем, что он вызывает ускорение химического созревания в основном в результате травления поверхности микрокристаллов. Это подтверждается как спектрофотометрическими измерениями [49], так и наблюдениями кинетики длинноволновой сенсibilизации. Опыты показали (рис. 10), что тиосульфат производит только ускорение сенсibilизации в области примесной светочувствительности, тогда как тиомочевина и гидразин вызывают резкое повышение длинноволновой светочувствительности с некоторого момента второго созревания, по всей вероятности вследствие центрообразования.

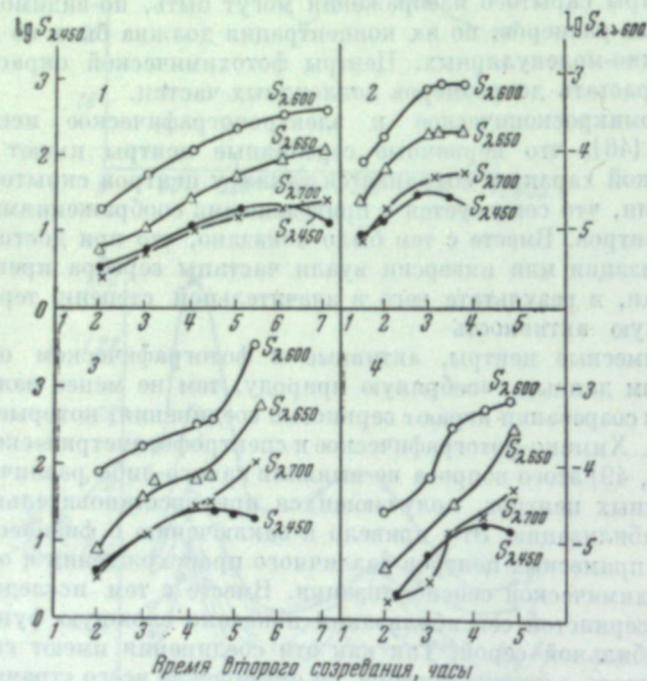


Рис. 10. Изменение спектральной светочувствительности S_λ от времени второго созревания (t_2):

1 — контрольная эмульсия; 2 — введен тиосульфат натрия; 3 — введена тиомочевина; 4 — введен гидразинсульфат (Б. Г. Варшавер).

Таким образом, спектрофотометрические измерения дают убедительные доказательства, находящиеся в полном согласии с химико-фотографическими наблюдениями, что формирование фотографической чувствительности стоит в непосредственной связи с накоплением серебряных примесных центров атомно-молекулярной дисперсности. Если руководствоваться расчетами энергии связи в простейших серебряных частицах, произведенными Митчеллом [15, 18], то можно предполагать, что первичными центрами, вызывающими рост светочувствительности, являются именно такие простейшие группы атомов серебра, — главным образом Ag_2 . Примесные центры образуются в наиболее реакционно-способных местах, какими являются локальные нарушения кристаллической решетки, и находятся в адсорбированном состоянии как на внешней поверхности эмульсионных кристаллов, так и внутри — в дислокациях и контактных поверхностях. Со временем созревания простейшие частицы серебра «коагули-

руют» с образованием более крупных центров, вызывающих, по-видимому, дальнейший автокаталитический процесс восстановления серебра, а также ответственных за длинноволновую светочувствительность.

4. Критические замечания по поводу теории Митчелла

Наиболее интересной и принципиально важной стороной новой теоретической концепции следует считать учение о роли в фотографическом процессе локальных нарушений кристаллической решетки. Хотя значение таких не термического происхождения дефектов уже отмечалось ранее, однако заслуга Митчелла и его сотрудников [7, 10] состоит в том, что они экспериментально обосновали эту особенность кристаллов галогенидов серебра, важную для их фотохимического поведения.

Основные положения новых взглядов на природу фотографической чувствительности были получены в результате изучения макрокристаллов бромистого серебра. Они были распространены затем на эмульсионные микрокристаллы, хотя только отчасти были подвергнуты экспериментальной проверке [9]. Последняя относилась по существу лишь к обнаружению локальных нарушений в микрокристаллах модельной эмульсии: путем наблюдения топографии фотолитиза, травления и проявления было показано, что такие кристаллы имеют «слабые» места, которые прежде всего подвержены действию физических и химических агентов.

В этой части следует согласиться с выводом Митчелла о существенном значении для эмульсионных кристаллов локальных нарушений в виде дислокаций и контактных поверхностей, выходы которых на внешнюю поверхность создают благоприятные условия прежде всего для топохимических реакций, лежащих в основе химической сенсibilизации, а также для других процессов. Нами уже приводились [51] фактические данные, подтверждающие эту важную сторону поведения эмульсионных микрокристаллов, однако уместно особо подчеркнуть результаты опытов введения в эмульсию в конце первого созревания, когда кристаллизационный процесс подходит к состоянию равновесия, небольших количеств веществ, растворяющих бромистое серебро. При этом наблюдалось [52], по всей вероятности в результате травления, не только ускорение, но и более равномерный для кристаллов различных размеров процесс химического созревания, ведущий поэтому к заметному повышению максимальной светочувствительности.

Тем не менее, следует со всей определенностью заметить, что по сравнению с макрокристаллами, образующимися из расплава чистого бромистого серебра, эмульсионные микрокристаллы формируются в существенно отличных условиях, создающих иного характера совокупность собственных и примесных локальных нарушений решетки. Отличительной чертой формирования таких кристаллов является наличие, во-первых, высоких пересыщений в начальной стадии выделения твердой фазы при отсутствии условий стесненного роста и, во-вторых, окружающей среды в виде раствора желатины, являющейся в процессе кристаллизации богатым источником загрязнений. Поэтому своеобразная особенность эмульсионных микрокристаллов заключается не только в существовании дислокаций и других областей беспорядка, но также примесных дефектов, распределенных как на внешней поверхности микрокристаллов, так и во внутренних локальных нарушениях решетки. Образованию примесных центров в стадии первого созревания способствует сам процесс роста, — растущие грани не являются совершенными, что и обуславливает не толь-

ко отложение собственного вещества, но и возникновение топохимических превращений.

Следовательно, точку зрения Митчелла [16] о поверхностном распределении продуктов химической сенсibilизации нельзя признать правильной. Наоборот, приведенные выше фактические данные свидетельствуют, что примесные центры «наполняют» эмульсионные микрокристаллы, причем внутренние центры имеют не менее важное значение, чем поверхностные. Было показано, что уровень максимальной светочувствительности определяется именно сочетанием субструктуры эмульсионных микрокристаллов с внутренними примесными центрами: при одинаковой

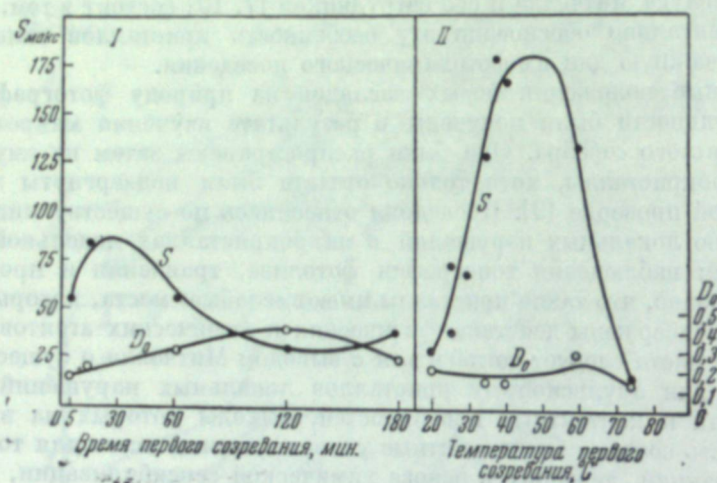


Рис. 11. Изменение максимальной светочувствительности во втором созревании ($S_{\max}$) в зависимости от условий первого созревания: I — влияние времени первого созревания (А. А. Михайлова); II — влияние температуры в первом созревании (И. М. Ратнер).

твердой фазе после первого созревания максимальная светочувствительность во втором созревании остается практически постоянной [27], а вместе с тем изменения условий первого созревания заметно влияют на эту величину [53]. Особенно показательными являются наблюдения за изменением максимальной светочувствительности в зависимости от времени первого созревания (при постоянной температуре) и от температуры реакционной смеси в первом созревании (при постоянном времени). В обоих случаях (рис. 11) максимальная светочувствительность изменяется неоднозначно, причем более резкое влияние оказывает температура, что несомненно стоит в связи с ускорением химической сенсibilизации в этой стадии, т. е. образованием внутренних примесных центров. Падение максимальной светочувствительности в последнем случае, связанное с увеличением внутренних локальных нарушений, обуславливается, вероятно, конкуренцией с поверхностными дефектами и созданием более благоприятных условий для образования внутреннего малоактивного скрытого изображения.

Здесь следует еще упомянуть замечку Вуда [54] об адсорбированной желатине на эмульсионных микрокристаллах; в ней автор высказывает соображение об отличии последних от макрокристаллов галогенидов серебра, образованных из расплава; он обращает также внимание на неко-

торые опыты, находящиеся в противоречии со взглядом Митчелла относительно образования при восстановительной сенсibilизации частиц серебра в поверхностном слое желатины на эмульсионных кристаллах.

Нельзя согласиться также с точкой зрения Митчелла о преимущественном значении сернистого серебра [12, 16], как наиболее действенного продукта химической сенсibilизации. Многочисленные и разнообразные опыты и наблюдения над формированием фотографической чувствительности, отчасти описанные выше, нельзя привести в согласие с этим взглядом. Нам не удалось наблюдать какого-либо специфического или преимущественного влияния лабильной серы на фотографическую чувствительность

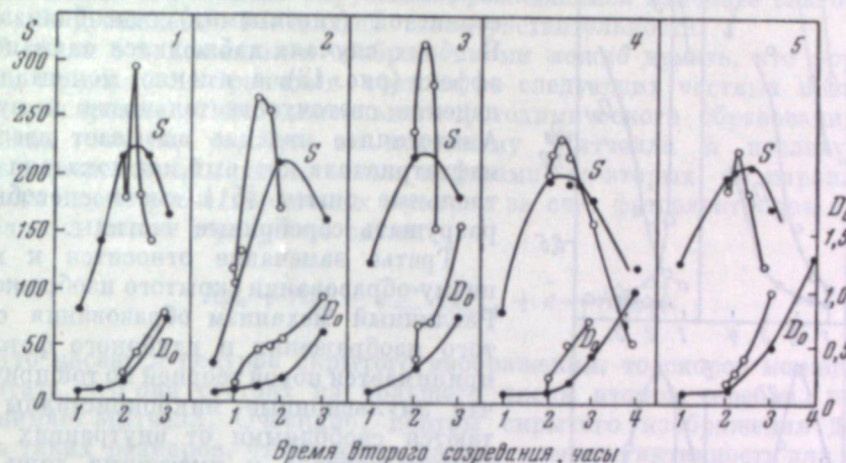


Рис. 12. Изменение светочувствительности (S) и вуали (D_0) при введении в середине второго созревания сернистых соединений:

I — тиомочевина; 2 — тиозинамин; 3 — аллилбензилтиомочевина; 4 — аллиламинтиомочевина; 5 — дифенилтиомочевина (А. А. Михайлова).

[49], кроме ускорения созревания. Так, например, обработка эмульсии раствором бромистого калия, «смывающим» удержанную твердой фазой серу, практически не влияет на величину светочувствительности [55, 56]. Вместе с тем наблюдается падение светочувствительности со временем второго созревания после максимума, хотя сера перестает накапливаться на твердой фазе [23]; если бы образование сернистого серебра создавало более благоприятные условия связывания «положительных дырок», то такого падения не должно было бы быть.

В связи с этим сомнительной является приписываемая Митчеллом [11] сернистому серебру особая бром-акцепторная функция. Здесь следует обратить внимание на следующую серию опытов [49]. Если ввести в эмульсию в середине второго созревания тиомочевину или ее производные (рис. 12), то наблюдается резкое, но очень кратковременное повышение светочувствительности, после чего последняя катастрофически падает, что приходится объяснять образованием именно сернистого серебра. Следовательно, пока на поверхности эмульсионных микрокристаллов находятся в адсорбированном состоянии молекулы этих веществ, являющиеся сильными акцепторами брома, то наблюдается заметный эффект благоприятного влияния на светочувствительность, при распаде же поверхностных комплексов с образованием сернистого серебра эффект делается отрицательным. Можно думать, в соответствии с опытами Хикмана [57], что

сернистое серебро способствует лишь глубокому фотолизу при образовании видимого потемнения.

Нам не удалось также при помощи окислительной обработки эмульсии дифференцировать эффект восстановительной и сернистой сенсibilизации [51]. В качестве окислителя применялся железосинеродистый калий ($K_2Fe(CN)_6$ — 0,3 г/л), который вводился в эмульсию в середине второго созревания. Предварительно (за 10 мин. до окончания первого созревания) эмульсия подвергалась восстановительной (гидразин) и сернистой (тиоминамин) сенсibilизации. В обоих случаях наблюдался одинаковый эффект (рис. 13), а именно моментальное падение светочувствительности и вуали. Аналогичное явление вызывает введение нафта триазола, который, как показали контрольные опыты [51], имеет способность разрушать серебряные частицы.

Третье замечание относится к механизму образования скрытого изображения. Различный механизм образования скрытого изображения и глубокого фотолиза принимается новой теорией по той причине, что эмульсионные микрокристаллы считаются свободными от внутренних примесных центров и имеющими лишь собственные локальные нарушения решетки. Нами были приведены факты, которые ставят под сомнение такую точку зрения. Поскольку имеются серьезные основания считать, что в эмульсионных микрокристаллах всегда присутствуют серебряные примесные центры атомно-молекулярной дисперсности, т. е. в виде простейших частиц серебра, образование которых Митчелл [5] принимает только под действием света, представляется маловероятным, чтобы первичные центры не участвовали в образовании скрытого изображения. Скорее можно думать, что формирование центров скрытого изображения происходит по механизму, который Митчелл приписывает глубокому фотолизу, тогда как простейшие превращения сопровождают в реальных микрокристаллах основной процесс создания каталитически активных центров. Последнее подтверждается усилением полос тонкой

структуры в спектре поглощения первичных центров после освещения эмульсионного слоя [35].

Несомненно, что во время фотохимического акта весьма существенное значение имеет судьба «положительных дырок». В связывании их играют, по-видимому, важную роль внутренние примесные центры, причем можно

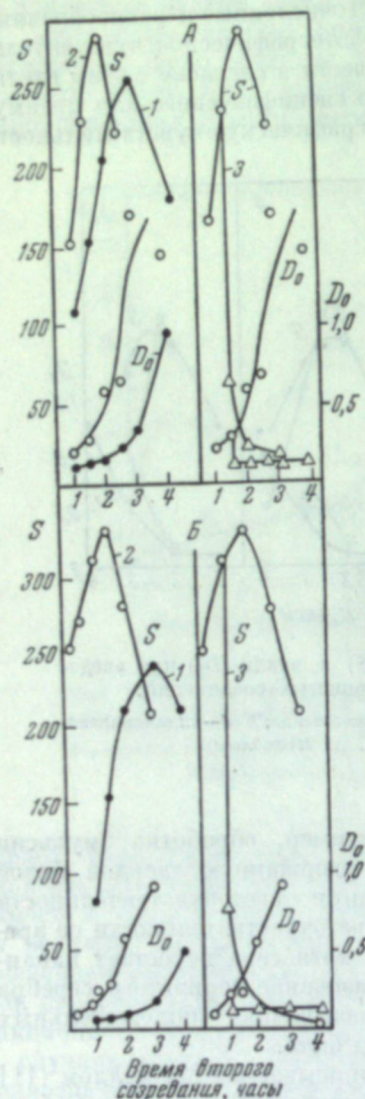
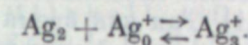


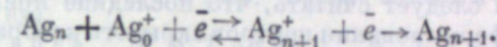
Рис. 13. Действие окислителя на светочувствительность (S) и вуаль (D_0) при восстановительной и сернистой (B) сенсibilизации. (А. А. Михайлова)

предполагать, что этот процесс зависит от состояния равновесия между нейтральными и положительно заряженными частицами серебра, например:



«Положительные дырки» после выхода в зону беспорядка связываются, помимо желатины на наружной поверхности, нейтральными частицами серебра, тогда как положительно заряженные центры служат ловушками фотоэлектронов. Вероятно, существует известный оптимум собственных и примесных локальных нарушений, являющийся наиболее благоприятным для достижения наивысшей светочувствительности.

В связи с изложенными соображениями можно думать, что формирование скрытого изображения состоит из следующих частных превращений: во-первых, из дополнительного фотохимического образования простейших частиц серебра по механизму Митчелла и последующего их взаимодействия с первичными центрами; во-вторых, из параллельно протекающего роста первичных центров за счет фотоэлектронов и слабо связанных ионов серебра по схеме:



Что касается центров скрытого изображения, то скорее можно предполагать, что они состоят из большего числа атомов серебра, чем это принимает Митчелл. Очевидно, центры скрытого изображения должны быть таких размеров, чтобы иметь каталитическую активность для начала процесса проявления, или быть очень близкими к такому размеру. По этому поводу следует привести следующие соображения. При изучении [58] примесной длинноволновой светочувствительности было установлено (рис. 14), что количество иодистого серебра в эмульсии не влияет на эту область спектральной светочувствительности, вызывая вместе с тем (рис. 8) существенное увеличение концентрации первичных атомно-молекулярных центров [44]. Отсюда можно сделать вывод, что последние не влияют на длинноволновую светочувствительность. Так как наблюдается запоздание роста длинноволновой светочувствительности со временем второго созревания по сравнению с «синей» и общей светочувствительностью, то можно предполагать, что ответственными за длинноволновую светочувствительность являются более крупные частицы серебра, образующиеся из центров атомно-молекулярной дисперсности; однако они еще не являются центрами проявления. Следовательно, последние должны иметь еще большие размеры, сохраняя при этом аморфную структуру.

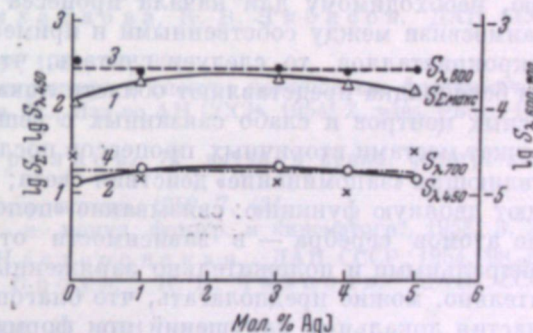


Рис. 14. Влияние количества иодистого серебра на спектральную светочувствительность: 1 — изменение общей светочувствительности (S); 2 — изменение «синей» светочувствительности ($S_{\lambda 450}$); 3, 4 — изменение длинноволновой светочувствительности, соответственно $S_{\lambda 600}$ и $S_{\lambda 700}$ (Б. Г. Варшавер).

Каталитическое действие центров проявления должно являться следствием их термодинамической неустойчивости, тогда своим избыточным потенциалом они будут вызывать снижение энергии активации химической реакции проявления [51]. Так как время проявления эмульсионных микрокристаллов в большей или меньшей степени определяется индукционным периодом, то можно предполагать, что аморфные центры скрытого изображения и вуали сначала достраиваются до центров проявления, вызывают начало этого процесса, дорастают затем до момента кристаллизации и, в результате выделяющейся теплоты кристаллизации, дополнительно ускоряют восстановительный процесс. Поскольку кристаллизация образующегося серебра происходит не сразу, то его аморфные отложения оказывают дальнейшее каталитическое воздействие до полного проявления кристалла.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал относительно формирования фотографической чувствительности находится в противоречии с тремя положениями теории Митчелла: 1) о топографии примесных центров; 2) о преимущественном значении сернистого серебра и 3) о функции примесных центров при образовании скрытого изображения. На основании наших данных о природе и топографии серебряных примесных центров следует считать, что последние принимают непосредственное участие в формировании центров скрытого изображения, а не только служат акцепторами «положительных дырок». При действии света на эмульсионные микрокристаллы происходят, с одной стороны, простейшие превращения, принимаемые Митчеллом, а с другой, — рост серебряных примесных центров. Само образование скрытого изображения является результатом удачного закрепления фотолитических атомов серебра на таких первичных центрах, которые наиболее близки к состоянию, необходимому для начала процесса проявления. Что же касается взаимосвязи между собственными и примесными дефектами эмульсионных микрокристаллов, то следует считать, что собственные дефекты в виде зон беспорядка представляют области локализации адсорбированных примесных центров и слабо связанных с решеткой ионов серебра, т. е. они служат местами вторичных процессов после фотохимического акта, осуществляющих «запоминание» действия света; сами примесные центры выполняют двойную функцию: связывание «положительных дырок» и закрепление атомов серебра — в зависимости от состояния равновесия между нейтральными и положительно заряженными частицами серебра. Следовательно, можно предполагать, что благоприятный исход действия света и участия локальных нарушений при формировании скрытого изображения является в значительной степени статистическим результатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. E. Sheppard. *Phot. J.*, 1925, 65, 380; S. E. Sheppard, A. P. H. Trivelli, R. P. Loveland. *J. Franklin. Inst.*, 1925, 200, 51.
2. R. W. Gurney, N. F. Mott. *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A164, 151.
3. J. W. Mitchell. *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*. N. Y., 1957, 69.
4. J. W. Mitchell. *Z. Elektrochem.*, 1956, 60, 557; *Phot. Korresp.*, 1, Sonderheft, 1957, 1—35; *Reports on Progr. in Phys.*, 1957, 20, 433—515; *Sci. et ind. phot.* (2), 1958, 29, 1, 41. *J. Phot. Sci.*, 1958, 6, 57.
5. J. W. Mitchell, N. F. Mott. *Phil. Mag.*, 1957, 2, 1149.
6. К. В. Чибисов. *Успехи химии*, 1953, 22, 1226; *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1957, 2, 372; *Хим. наука и пром-сть*, 1958, № 5, 556.
7. J. M. Hedges, J. W. Mitchell. *Phil. Mag.*, 1953, 44, 223.

8. М. В. Савостьянова, А. С. Топорев. *ДАН СССР*, 1934, 2, 225.
9. T. Evans, J. W. Mitchell. *Defects in Crystalline Solids (Phys. Soc.)*, 1955, 409.
10. J. M. Hedges, J. W. Mitchell. *Phil. Mag.*, 1953, 44, 357.
11. J. H. Burrow, J. W. Mitchell. *Phil. Mag.*, 1954, 45, 208.
12. T. Evans, J. M. Hedges, J. W. Mitchell. *J. Phot. Sci.*, 1955, 3, 73.
13. J. W. Mitchell. *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 1951, 4, 300.
14. J. W. Mitchell. *Phot. J.*, 1952, 92 B, 38.
15. J. W. Mitchell. *Sci. et ind. phot.* (2), 1952, 23, 457.
16. J. W. Mitchell. *J. Phot. Sci.*, 1953, 1, 110.
17. J. W. Mitchell. *Z. Phys.*, 1954, 138, 381.
18. J. W. Mitchell. *J. Phot. Sci.*, 1957, 5, 49.
19. P. V. Clark, J. W. Mitchell. *J. Phot. Sci.*, 1956, 4, 1.
20. А. А. Михайлова, К. В. Чибисов. *Труды НИКФИ*, т. 8, 1948, стр. 54.
21. A. E. Ballard, C. W. Zuehlke. *Sci. et ind. phot.* (2), 1954, 25, 53.
22. К. В. Чибисов. *Z. wiss. Phot.*, 1956, 51, 59; *Успехи научной фотографии*, т. 5, 1957, стр. 5.
23. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова, *Труды НИКФИ*, т. 8, 1948, стр. 75.
24. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. *Успехи научной фотографии*, т. 1, 1951, стр. 167.
25. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. *ЖФХ*, 1949, 23, 1387.
26. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. *ДАН СССР*, 1950, 70, 453, 659.
27. А. А. Михайлова, И. М. Ратнер, А. А. Титов, К. В. Чибисов. *ЖФХ*, 1953, 27, 866.
28. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, D. Swinehart. *J. Chem. Phys.*, 1945, 13, 372.
29. F. A. Ham, J. J. Comer. *J. Appl. Phys.*, 1953, 24, 1495.
30. К. В. Чибисов, А. А. Титов. *Труды НИКФИ*, т. 8, 1948, стр. 95.
31. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. *Труды НИКФИ*, т. 8, 1948, стр. 105.
32. А. А. Титов. *Труды НИКФИ*, т. 8, 1948, стр. 41.
33. А. Л. Карпова, А. А. Михайлова, К. В. Чибисов. *ДАН СССР*, 1958, 121, 133.
34. П. В. Мейкляр. *ДАН СССР*, 1951, 77, 391.
35. Е. А. Кириллов. *Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галлоидного серебра*. М., Изд-во АН СССР, 1954; *Z. wiss. Phot.*, 1955, 50, 1, 253.
36. Т. А. Нечаева, Е. А. Кириллов. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1957, 2, 404.
37. Ж. Л. Броун. *Оптика и спектроскопия*, 1959, 7, 421.
38. Ж. Л. Броун. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1958, 3, 246.
39. Е. А. Кириллов, Е. А. Нестеровская. *ДАН СССР*, 1954, 98, 609.
40. Е. А. Кириллов, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов. *ДАН СССР*, 1954, 98, 427.
41. Н. М. Зайдман. *ЖФХ*, 1952, 26, 1791.
42. Е. А. Нестеровская. *ДАН СССР*, 1953, 90, 587; 1954, 98, 997.
43. Е. А. Кириллов, Е. А. Нестеровская. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1957, 2, 401.
44. Б. Г. Варшавер, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов. *ДАН СССР*, 1959, 126, 1021.
45. Е. П. Крамалей. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1958, 3, 161.
46. И. М. Ратнер, К. В. Чибисов, В. А. Каргин. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1957, 2, 7.
47. Е. А. Кириллов, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов. *ДАН СССР*, 1955, 102, 1159.
48. Ж. Л. Броун, Е. А. Кириллов, К. В. Чибисов. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1956, 1, 98.
49. А. А. Михайлова, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1956, 1, 342.
50. Е. А. Нестеровская, Ж. Л. Броун, А. Б. Гольденберг. *Научный ежегодник Одесского ун-та за 1956 год*. Одесса, 1957, стр. 152.

51. К. В. Чибисов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 3; Успехи химии, 1958, 27, 277.
52. И. М. Ратнер. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 251.
53. К. В. Чибисов, И. М. Ратнер. ДАН СССР, 1953, 90, 71.
54. H. W. Wood. J. Phot. Sci., 1957, 5, 146.
55. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ДАН СССР, 1951, 78, 319.
56. К. В. Чибисов. Успехи научной фотографии, т. 3, 1955, стр. 46.
57. K. S. D. Nickman. Phot. J., 1927, 67, 34.
58. Б. Г. Варшавер, Л. Я. Крауш, К. В. Чибисов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 413.

В. И. ШЕБЕРСТОВ

ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

1. Введение. Типы старения фотографических слоев

В светочувствительных фотографических и кинематографических материалах при хранении протекают процессы, которые можно объединить общим названием «процессы старения», и которые ведут к изменению фотографических, физико-механических и других свойств указанных материалов.

Процессы старения протекают как в светочувствительном эмульсионном слое, так и в подложке, на которую нанесена фотографическая эмульсия. Старение бумажных и стеклянных подложек протекает чрезвычайно медленно и обычно не имеет практического значения. Старение пленочной основы протекает нередко с ощутимой для практики скоростью, в результате чего кино- и фотопленки теряют эластичность, становятся хрупкими и т. д. Особенно ощутимым для практики, однако, является старение светочувствительных эмульсионных слоев. В настоящей статье дается не претендующий на исчерпывающую полноту обзор литературы по вопросам старения светочувствительных эмульсионных слоев и стабилизации их фотографических свойств.

При старении изменяются многие свойства фотоэмульсионного слоя как фотографические, так и физико-химические, в частности коллоидно-химические свойства. Любое из этих свойств, вообще говоря, может быть взято за критерий, по которому определяется степень старения слоя. Поскольку нашей задачей является проследить сохраняемость и стабилизацию фотографических свойств, за основные показатели, по которым будем судить о степени и характере старения, мы берем величины фотографической чувствительности (S) и оптической плотности вуали (D_1).

Первыми серьезными исследованиями изменения фотографических свойств при старении галогеносеребряных светочувствительных слоев были работы Кэрролла с сотрудниками [1, 2]. В результате этих исследований, а также работ К. В. Чибисова с сотрудниками [3, 4], В. Я. Михайлова [5] и других, утвердилось представление, что старение фотографических слоев можно рассматривать как продолженный, но замедленный процесс второго созревания фотографической эмульсии. В процессе второго созревания светочувствительность (S) обычно проходит через максимум, а вуаль (D_1), миновав индукционный период, непрерывно возрастает, причем начало особенно быстрого роста вуали приблизительно совпадает по времени с моментом достижения максимума светочувствительности (рис. 1). Изменения фотографических свойств эмульсионного слоя

при хранении, если старение является продолженным, но замедленным вторым созреванием, должны следовать указанной схеме (рис. 1); характер изменения светочувствительности и оптических плотностей вуали при хранении слоя в этом случае должен определяться, очевидно, тем, в какой стадии было прервано второе созревание.

Было показано, однако, что наблюдаемые в действительности изменения фотографических свойств при хранении фотоэмульсионных слоев зачастую не следуют схеме продолженного второго созревания. В. И. Шеберстов [6, 7] описал «аномальный» тип старения (название «аномальный» принято как противопоставление «нормальному» старению по схеме второго созревания). При этом типе старения светочувствительность непрерывно падает при несущественном росте или постоянстве оптических

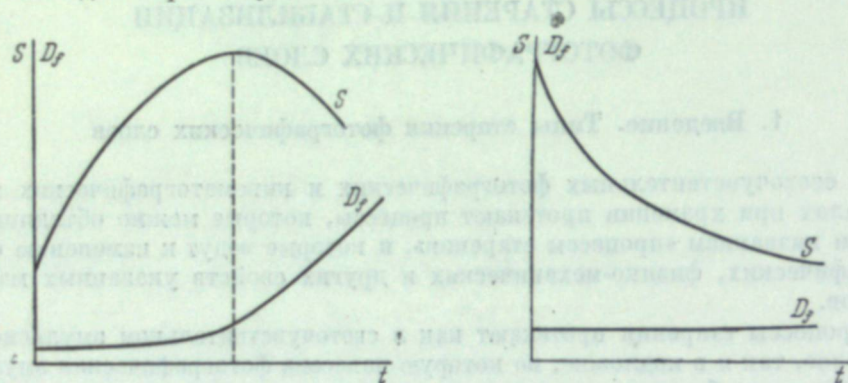


Рис. 1. Схема изменения величин светочувствительности (S) и оптической плотности вуали (D_f) с изменением продолжительности (t) второго созревания.

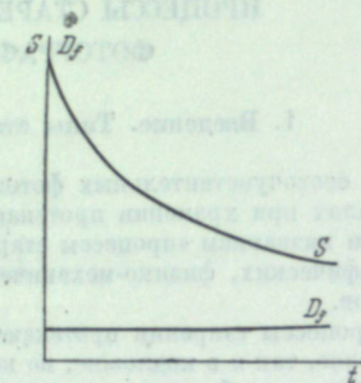


Рис. 2. Схема изменения величин светочувствительности (S) и оптической плотности вуали (D_f) с изменением продолжительности (t) хранения при аномальном старении фотографического слоя.

плотностей вуали (рис. 2), а в некоторых случаях даже при небольшом падении плотностей вуали. Одним из существенных признаков, отличающих аномальное старение от нормального, является убывающая со временем скорость падения светочувствительности при аномальном старении (рис. 2) в противоположность возрастанию скорости падения светочувствительности при нормальном старении (рис. 1). Практика показывает, что указанный «аномальный» тип старения не является каким-то редким исключением, — для некоторых сортов фотографических слоев он имеет массовый характер.

В. Л. Зеликман [8] описал еще один тип старения, не укладывающийся в рамки схемы продолженного второго созревания. При этом типе старения светочувствительность возрастает без роста вуали. Смит [9] указал, что характер изменения светочувствительности и оптических плотностей вуали при старении фотографических слоев может быть очень разнообразным. Смит дает схему (рис. 3) возможных изменений светочувствительности и вуали при хранении слоев, из которой видно, что возможны, вообще говоря, разнообразные типы старения, не укладывающиеся в рамки схемы продолженного второго созревания. К сожалению, Смит оставляет без обсуждения возможный механизм различных типов старения в соответствии с приведенной схемой рис. 3. Он не указывает также, при каких условиях наблюдаются различные типы старения; остается неясным также, отражают ли все приведенные на рис. 3 типы старения действитель-

ные отношения, наблюдавшиеся автором в практике, или они являются только гипотетической схемой. Попутно отметим, что типы аномального старения, по В. И. Шеберстову и В. Л. Зеликману, остаются не охваченными схемой Смита, — наиболее близки к ним схемы V и VI рис. 3, но они не полностью соответствуют наблюдавшимся указанными авторами типам

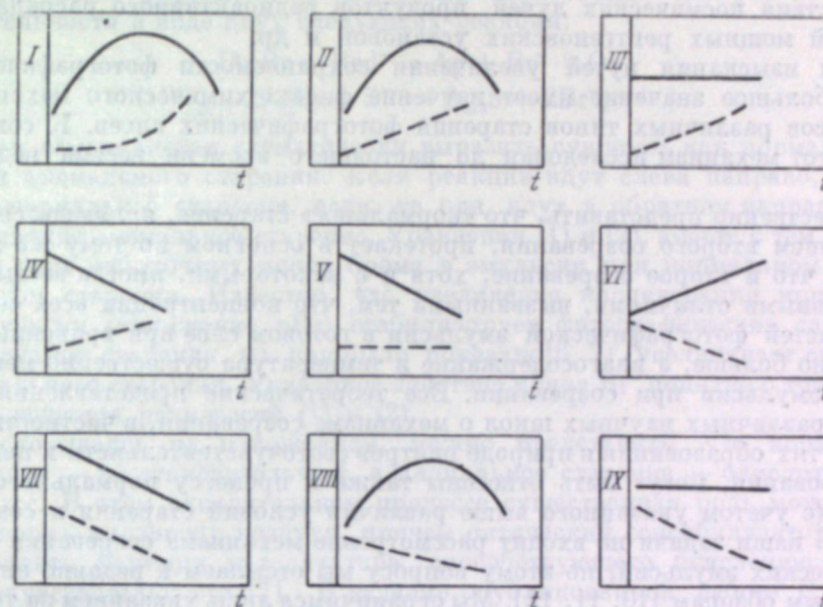


Рис. 3. Классификация явлений старения фотографических слоев (по Смит)

— светочувствительность (S);
--- вуаль (D_f).

аномального старения, поскольку в типе старения по Шеберстову светочувствительность падает с убывающей, а не постоянной скоростью, а в типе старения по Зеликману вуаль остается постоянной.

2. Физико-химический механизм старения фотоэмульсионных слоев

Изменения фотографических свойств по любой из указанных схем обусловлены физическими и химическими процессами, протекающими в эмульсионном слое при его хранении. Характер этих изменений, преобладание тех или других процессов в слое при старении зависят от многих факторов, среди которых в первую очередь надо указать на состав эмульсионной среды: состав желатины, относительные и абсолютные количества бромидов и иодида серебра, относительные количества галоидного серебра и желатины, величины pH и pVg фотографической эмульсии, наличие тех или других органических соединений, введенных в эмульсию в качестве стабилизаторов, смачивающих веществ, дубителей и т. п., наличие оптического сенсibilизатора и мн. др. Помимо факторов, относящихся непосредственно к фотографической эмульсии, скорость и характер старения фотографического слоя зависят от факторов, оказывающих воздействие на готовый слой извне, т. е. относящихся к внешней среде или к подложке, на которую нанесена фотографическая эмульсия. К числу этих факторов надо

отнести кислоту подслоя кинофотоплёнок, некоторые продукты разложения основы, атмосферную влагу и атмосферный кислород, случайные вредные примеси к атмосфере, как, например, сероводород, аммиак, двуокись серы, ацетилен и другие, некоторые соединения, выделяющиеся из упаковочных материалов и др. Сюда же надо отнести любые возможные воздействия корпускулярных и электромагнитных излучений, например воздействия космических лучей, продуктов радиоактивного распада, излучений мощных рентгеновских установок и др.

Для изыскания путей увеличения сохраняемости фотографических слоёв большое значение имеет изучение физико-химического механизма процессов различных типов старения фотографических слоёв. К сожалению, этот механизм исследован до настоящего времени весьма недостаточно.

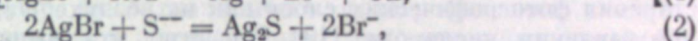
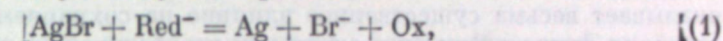
Естественно представить, что «нормальное» старение, являющееся продолжением второго созревания, протекает в основном по тому же механизму, что и второе созревание, хотя и с некоторыми, иногда весьма существенными отличиями, вызванными тем, что концентрации всех составных частей фотографической эмульсии в готовом слое при хранении значительно больше, а влагосодержание и температура существенно меньше, чем в эмульсии при созревании. Все теоретические представления, все споры различных научных школ о механизме созревания, в частности споры о путях образования и природе центров светочувствительности и центров вуалирования, могут быть отнесены также к процессу нормального старения (с учетом указанного выше различия условий старения и созревания). В наши задачи не входит рассмотрение механизма созревания фотографических эмульсий, по этому вопросу мы отсылаем к недавно опубликованным обзорам [10, 11, 12]. Мы ограничимся лишь указанием на то, что химическая сущность второго созревания заключается в образовании комплексов некоторых составных частей и примесей желатины с ионами серебра эмульсионной среды и в последующем термическом распаде части этих комплексов с образованием на поверхности эмульсионных кристаллов свободного или сернистого серебра. Эти образования, являющиеся центрами светочувствительности, на известном этапе роста во втором созревании превращаются в центры вуалирования. Характер изменения светочувствительности и вуали, показанный на рис. 1, хорошо согласуется с этими представлениями.

Механизм «аномального» старения остается почти вовсе не изученным, что в особенности относится к аномальному старению по Зеликману. Однако эту разновидность аномального старения мы здесь рассматривать не будем, поскольку она встречается чрезвычайно редко и, по-видимому, почти не имеет практического значения. Аномальное старение, протекающее по типу, приведенному на рис. 2, изучено несколько больше, хотя еще совершенно недостаточно для того, чтобы сделать уверенные суждения о механизме его протекания.

Было показано [6, 7], что фотографический механизм аномального старения противоположен механизму падения светочувствительности при нормальном старении. При нормальном старении оптические плотности как вуали, так и изображения непрерывно растут, но с различной скоростью: плотности изображения растут с затухающей (иногда с нулевой), а плотности вуали — с возрастающей скоростью. При аномальном старении, напротив, оптические плотности изображения непрерывно падают, в то время как плотности вуали изменяются сравнительно мало. Аномальное старение, очевидно, заключается в каком-то непрерывно идущем процессе десенсибилизации эмульсионных зерен, т. е. в дезактивации или

разрушении центров светочувствительности. Следовательно, нормальное старение мы можем характеризовать как сенсibilизационный, а аномальное старение, — как десенсибилизационный процесс. В чем заключается механизм этого десенсибилизационного процесса, остается неясным, и здесь по этому вопросу мы выскажем только некоторые общие соображения.

Как было указано [6], изобразив образование центров светочувствительности в виде двух следующих реакций:



мы тем самым можем схематически выразить сущность как нормального, так и аномального старения. Если реакции идут слева направо, протекает нормальное старение, если же они идут в обратном направлении, происходит аномальное старение. Уравнения (1) и (2), вместе с тем, объясняют роль избыточных ионов брома в эмульсии при нормальном и аномальном старении. Известно, что увеличение концентрации ионов Br^- в эмульсии (понижение pBr) стабилизирует фотографические слои при нормальном старении, но, как было показано [6, 7], увеличивает скорость аномального старения. Указанное действие ионов Br^- понятно с точки зрения смещения равновесий (1) и (2).

Основываясь на изложенном, можно представить, что нормальное старение — восстановительный, а аномальное старение — окислительный процесс. В этом окислительном процессе существенная роль может принадлежать кислороду воздуха, причем оптический сенсibilизатор может выполнять функции катализатора, способствующего окислению центра светочувствительности [7]. В недавно опубликованной работе С. М. Соловьева [13] приведены результаты, подтверждающие эту мысль: фотографический оптически сенсibilизированный слой, склонный к старению в естественных условиях по аномальному типу, помещенный в автоклав с повышенным давлением кислорода, теряет светочувствительность значительно быстрее, но характер падения светочувствительности остается тот же, т. е. происходит по типу аномального старения.

Как при аномальном старении в естественных условиях [7], так и при хранении при повышенном давлении кислорода [13], происходит падение с одинаковой скоростью как собственной, так и оптически сенсibilизированной светочувствительности, что подтверждает мысль, что кислород окисляет не молекулы красителя, а центры светочувствительности, и оптический сенсibilизатор при этом играет лишь роль катализатора.

Надо отметить, однако, что возможна и несколько другая точка зрения на механизм аномального старения [7]. Разрушение центров светочувствительности может происходить не в результате окисления кислородом, а в результате термического рассасывания, при котором акцепторы электронов, теряемых регрессирующим центром, служат не молекулы или атомы кислорода, а какие-то другие компоненты, например атомы галоида или молекулы воды.

3. Эмульсионные и внеэмульсионные факторы, оказывающие влияние на старение фотографических слоёв

По вопросу зависимости сохраняемости фотографических свойств от состава эмульсионной среды опубликовано чрезвычайно мало работ.

Из числа эмульсионных факторов, оказывающих влияние на сохраняемость фотографических слоёв, существенное влияние может иметь состав

желатины, в частности наличие в ней сенсibilизирующих и тормозящих веществ, а также отношение количества желатины к количеству галогенного серебра. Однако влияние этих факторов на сохраняемость фотографических слоев осталось не освещенным в литературе. Надо иметь в виду далее, что в состав современного фотографического слоя, помимо желатины, входят многие другие органические соединения: оптические сенсibilизаторы, стабилизаторы, компоненты цветного проявления (в цветных пленках), смачивающие вещества и др. Выбор оптического сенсibilизатора оказывает весьма существенное влияние на сохраняемость и на характер старения фотографических слоев как на воздухе [7], так и при повышенном давлении кислорода [13]. Известно, что фотографические слои, содержащие малостойкие инфрахроматические сенсibilизаторы, имеют особенно малую сохраняемость. Однако не только отсутствуют публикации по механизму действия оптических сенсibilизаторов на процесс старения, но не накоплен даже эмпирический материал по отношениям между строением оптических сенсibilизаторов и сохраняемостью фотографических слоев.

Смачивающие и другие поверхностно-активные вещества оказывают влияние не только на коллоидную устойчивость, но и на сохраняемость фотографических свойств эмульсионных слоев, но этот вопрос остается не освещенным в литературе. Органические стабилизаторы вводятся в фотоэмульсионные слои специально для увеличения сохраняемости фотографических свойств. Вопрос этот рассматривается несколько ниже.

Более или менее детально было исследовано влияние на сохраняемость фотографических свойств сверхэквивалентного количества бромида и концентрации водородных ионов в эмульсии.

Согласно литературным данным, увеличение сверхэквивалентного бромида в эмульсии (понижение pBr) увеличивает сохраняемость ее фотографических свойств. Кэрролл, Гоббарт и Кретчмен [2] нашли, что концентрация бромида $2 \cdot 10^{-2}$ м/л при $pH = 7,1$ достаточна для предохранения оптически сенсibilизированной эмульсии от роста вуали в течение года; дальнейшее повышение концентрации бромида дополнительного стабилизирующего действия не оказывает. Близкую к этой величину оптимальной концентрации растворимого бромида указали Ю. Н. Гороховский и В. И. Федотова [14]. А. В. Борин [15] нашел, что с увеличением концентрации сверхэквивалентного бромида в первом созревании до 25—30% в применявшейся эмульсии стабильность возрастает; дальнейшее увеличение сверхэквивалентного бромида приводит к ухудшению стабильности, что автор связывает с увеличением растворимости бромистого серебра и, в связи с этим, с увеличенным ростом зерен. Стабилизирующее действие ионов брома зависит от величины pH среды. Как показал А. В. Борин [16], максимум стабилизации при понижении pH смещается в сторону меньших концентраций ионов брома, а при повышении pH в сторону больших концентраций. Позднее было показано [17] также, что характер изменения фотографических свойств эмульсионных слоев при длительном хранении определяется концентрацией ионов Br^- в эмульсии при нанесении ее на подложку и лишь в незначительной степени зависит от концентрации ионов Br^- во время созревания.

Все сказанное выше о влиянии pBr и pH на сохраняемость фотографических свойств относится к процессам нормального старения. Между тем В. И. Шеберстов [6, 7] показал, что избыток бромида в эмульсии по-разному влияет на сохраняемость фотографических свойств при нормальном и аномальном старении. Понижение pBr (увеличение избытка бромида)

стабилизирует фотографическую эмульсию по отношению к нормальному старению, но увеличивает скорость аномального старения. Повышение pBr , напротив, замедляет аномальное и ускоряет нормальное старение.

Следует при этом иметь в виду, что чрезмерное увеличение избыточного бромида в эмульсии не только способствует аномальному старению, но вызывает также некоторые неприятные явления: депрессию оптической сенсibilизации, возможность образования дихроической вуали при проявлении и др.

Существенное влияние на сохраняемость фотографических свойств может оказывать содержание в эмульсионном слое ничтожных примесей тяжелых и некоторых других металлов [18, 19].

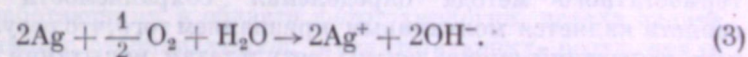
Из числа внеэмульсионных факторов, по мнению некоторых авторов [5, 20, 21], заметное влияние на сохраняемость фотографических свойств может оказывать кислота подслоя, которая, диффундируя в эмульсионный слой, приводит к постепенному снижению светочувствительности без роста вуали. Однако по другим экспериментальным данным [6, 7] кислота подслоя не оказывает практически заметного влияния на сохраняемость фотографических свойств. Остается неопределенным также возможное влияние продуктов разложения нитро-основы.

Состав окружающей среды имеет весьма существенное значение для сохраняемости фотографических свойств эмульсионных слоев. Хорошо известно, что малейшая примесь к воздуху таких газов, как аммиак, сероводород, ацетилен и др. может оказать губительное действие на фотографическую эмульсию при ее поливе и при сушке политого слоя. Наличие этих газов в атмосфере при хранении готовой хорошо упакованной пленки, конечно, менее опасно, но и здесь они, проникая в той или иной степени к эмульсионному слою, оказывают свое вредное действие.

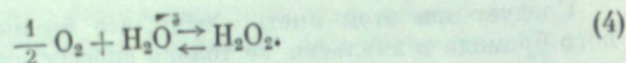
Однако воздушная среда может оказывать существенное влияние на сохраняемость фотографических свойств даже в том случае, если она совершенно свободна от посторонних примесей. В ряде работ было показано, что кислород, неперенная составная часть атмосферы, может воздействовать на активные центры, приводя к снижению светочувствительности фотографического слоя.

Было показано [22, 23], что экспонирование фотографического слоя в атмосфере кислорода приводит к меньшим величинам светочувствительности, чем экспонирование в азоте. Хранение оптически сенсibilизированных и несенсibilизированных фотопленок при 50° и 50% относительной влажности на воздухе, в азоте и в кислороде показало [9], что хранение в кислороде или на воздухе приводит к меньшей светочувствительности, чем хранение в азоте. С. М. Соловьев [13] обнаружил, что при изменении давления кислорода от 0,005 до 30 атм светочувствительность несенсibilизированных слоев не изменяется, а светочувствительность оптически сенсibilизированных материалов при возрастании давления кислорода сильно снижается без изменения вуали. Смит [9] также констатирует, что при хранении фотографического слоя в кислороде вуаль возрастает меньше, чем при хранении в азоте.

Влияние кислорода на старение фотографических слоев, по мнению Смита [9], подобно его влиянию на регрессию скрытого изображения, которая, согласно Альбуи и Фаражжи [24], заключается в окислении серебра кислородом воздуха в соответствии с уравнением:



Фараджи и Альбуи [25], ссылаясь на указание Митчелла, обращают внимание также на то, что кислород, взаимодействуя с водой, всегда образует некоторое количество такого активного окислителя, как перекись водорода:



Помимо этого, по-видимому, еще более существенное влияние может иметь образование в фотографическом слое органических перекисей.

Уравнение (3), а также ранее приведенное уравнение (1) дают возможность понять роль pH и pVg при окислительном процессе старения фотографических слоев; из этих уравнений понятно, что скорость аномального старения должна возрастать с понижением pH и pVg фотоэмульсионного слоя. Следует заметить, впрочем, что регрессия скрытого изображения, помимо окисления центров кислородом воздуха, может протекать по другому механизму, например путем термического рассасывания центров скрытого изображения [26]. Аналогично этому, как уже было отмечено выше, аномальное старение может заключаться не в окислении центров светочувствительности, а в их термическом распаде.

Из уравнений (3) и (4) следует также важная роль воды при окислительном процессе старения. Экспериментальные результаты действительно показывают, что увеличение влагосодержания слоя, путем поглощения атмосферной влаги, приводит к быстрому и резкому падению светочувствительности. Понятно, впрочем, что указанное действие влаги может быть связано не только с окислительными, но и с какими-то другими процессами в фотографическом слое.

Десенсибилизирующее действие влаги на фотографические слои более или менее детально впервые исследовали Шепард и Уайтмен [27]. Позднее Шепард и Грэм [28] исследовали этот вопрос заново и обнаружили, что с увеличением влагосодержания эмульсионного слоя светочувствительность вначале возрастает, а затем, по мере дальнейшего увеличения влагосодержания, резко падает, причем на характер кривой и на степень изменения светочувствительности весьма существенное влияние оказывают величины pH и pVg эмульсии. Влияние атмосферной влаги на фотографические свойства отечественных пленок отметил А. В. Борин [29]. В. И. Шеберстов [7] также неоднократно наблюдал падение светочувствительности в результате поглощения атмосферной влаги фотографическими слоями, но первоначального увеличения светочувствительности, отмеченного Шепардом и Грэмом, обнаружено не было. Высушивание эмульсионного слоя оказывает десенсибилизирующее действие на фотографические свойства эмульсионных слоев, что описано в некоторых патентах, см. например [30].

Весьма существенное влияние на сохраняемость фотографических свойств оказывает температура. С понижением температуры процессы старения замедляются [31], а с повышением ускоряются, что, впрочем, вполне естественно, поскольку подобные отношения имеют место для любых химических процессов.

Ускорение старения с повышением температуры привело к мысли использовать выдерживание фотографических слоев в термостате при постоянных температуре и влажности для моделирования процессов, протекающих при естественном хранении слоев. Повсеместное использование термостатного метода определения сохраняемости фотографических свойств является молчаливым признанием того, что результаты термостатных испытаний эквивалентны результатам испытаний при естественном

хранении фотографических слоев. Между тем литературные данные по этому вопросу противоречивы или неопределенны. В работах К. В. Чибисова [32] и С. М. Соловьева [33], специально посвященных сравнению естественного и ускоренного методов старения, определенного ответа на указанный вопрос не дается. В. Л. Зеликман [8, 34] установил эквивалентность результатов естественного и термостатного старения при использовании для изготовления фотографических эмульсий некоторых типов желатин. В. И. Шеберстов [7] пришел к выводу, что термостатное старение дает приблизительно верную характеристику относительной склонности фотографических слоев к вуалированию при их хранении, но лишь в редких случаях указывает относительную сохраняемость светочувствительности, поскольку последняя может меняться по различному фотографическому механизму.

В заключение этого параграфа надо отметить, что зависимость сохраняемости фотографических свойств от возможных воздействий корпускулярных и электромагнитных излучений (помимо света) исследована мало [35, 36], хотя подобные воздействия приобретают за последние годы все большее значение.

4. Органические стабилизаторы в фотографических эмульсиях

Для развития химико-фотографической промышленности в годы после первой мировой войны было характерно стремление создать негативные фотографические слои, имеющие высокую светочувствительность и широкую зону спектральной светочувствительности, переходящую в инфракрасную область спектра. Эти два стремления вызвали интенсивную исследовательскую работу во многих промышленных и научных центрах по синтезу новых оптических сенсibilизаторов, по изучению природы фотографической активности желатин, по исследованию процессов созревания фотографических эмульсий, по изучению механизма формирования светочувствительности и образования скрытого изображения в галоидосеребряных кристаллах. Работы эти сравнительно быстро увенчались первыми успехами и период 1920—1930 гг. характеризуется выпуском рядом фирм (Агфа, Кодак и др.) фотографических слоев, имеющих еще не виданную до этих пор светочувствительность и широкую спектральную зону оптической сенсibilизации. Эти успехи были достигнуты, в основном, применением высокоактивных желатин, ужесточением режимов созревания и использованием более активных, чем прежде, оптических сенсibilизаторов. Перечисленные мероприятия привели к скачку вверх светочувствительности, но, вместе с тем, вызвали резкое снижение сохраняемости фотографических свойств выпускаемых материалов. Как указал Штенгер [37], в то время как прежние фотоматериалы хранились почти без изменения десятилетиями, новая продукция (статья Штенгера относится к 1922 г.) не выдерживала иногда хранения и нескольких месяцев. Таким образом, дальнейший прогресс фотографической технологии и, в частности, дальнейшее увеличение светочувствительности фотоматериалов оказались невозможными в силу недостаточной стабильности фотографических свойств. Необходимо отметить при этом, что малая сохраняемость фотографических материалов характеризовалась в первую очередь быстрым ростом вуали (зачастую уже во втором созревании эмульсии) и падением светочувствительности, как результатом роста вуали. Перед химиками, работающими в области фототехнологии, встала задача изыскания эффективных стабилизаторов, препятствующих росту вуали при созревании и хранении эмульсий. Соответственно классификации,

приведенной выше, можно сказать, что стояла задача торможения процесса нормального старения фотографических слоев.

Простейшим стабилизатором, препятствующим росту вуали, являются избыточные ионы брома в эмульсии. Однако при малых концентрациях ионы брома имеют слабое противовуалирующее действие, а при увеличенных концентрациях зачастую снижают эффект оптической вуали. Бурное развитие органической химии за последние десятилетия дало в руки фототехнологов большое количество новых препаратов, опробованных в качестве стабилизаторов фотографических свойств эмульсий.

Первыми сообщениями по вопросу стабилизирующего действия органических соединений в фотографических эмульсиях, как указывает Бирр [38], были патенты фабрики Агфа, заявленные в 1925 г. [39] по результатам работ Рейтшотера, Маттиза, Дитерле, Вульфа и Вендта. В этих патентах шла речь о добавке к эмульсиям в качестве стабилизаторов 1) некоторых производных тиазола; 2) веществ, получаемых из протеинов путем электролиза, и 3) имидазолов. Среди первых работ по стабилизирующему и противовуалирующему действию органических соединений надо указать также статью Шеппарда и Гедсона [40], появившуюся в 1927 г., где показано противовуалирующее действие тиаанилидов. После этого появилось множество публикаций, главным образом в патентной литературе, с указанием на стабилизирующее действие самых разнообразных органических соединений. Первый обзор патентных и других литературных указаний по стабилизирующему и противовуалирующему действию органических соединений дал Фукс [41] в 1932 г.

В СССР первые работы в указанном направлении предприняли К. В. Чибисов с сотрудниками [42] и В. Я. Михайлов [5], которые исследовали некоторые производные ацетамида, некоторые анилиды и производные фенилметилпиразолона. В недавнее время опубликована серия статей Г. П. Фаермана с сотрудниками [43—49], в которых излагаются результаты фотографического и физико-химического исследования стабилизирующих и противовуалирующих веществ, относящихся к следующим классам органических соединений: бензимидазолы, меркаптобензоксазолы и бензтиазолы, триазолы, меркаптотетразолы, азанидолицины.

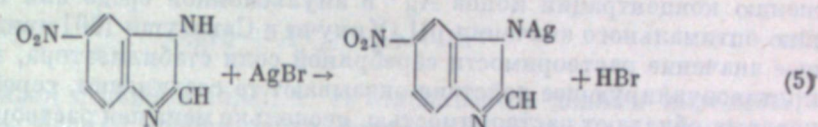
В дальнейшем изложении мы не ставим целью перечислить все многочисленные классы органических соединений, среди которых обнаружены вещества, имеющие стабилизирующее и противовуалирующее действие, а считаем должным кратко осветить современные представления о механизме стабилизирующего и противовуалирующего действия органических соединений.

5. Основные представления о механизме стабилизирующего действия органических соединений

Как отметил Бирр [38], уже в первых сообщениях об органических стабилизаторах были высказаны некоторые соображения о механизме стабилизирующего действия этих соединений, не потерявшие своего значения до настоящего времени.

Вульф и Вендт [50] и Маттиз и Вендт [51] в 1926 г. впервые указали, что соединения, имеющие стабилизирующее или противовуалирующее действие, должны адсорбироваться на поверхности эмульсионных зерен, создавая защитную оболочку, препятствующую взаимодействию проявителя с галоидным серебром. Была высказана мысль, что адсорбция этих

соединений происходит в результате образования малорастворимой серебряной соли соединения на поверхности галоидного серебра с вытеснением в раствор эквивалентного количества ионов брома. Как пример приводился нитробензимидазол, в случае которого реакция может протекать по следующему уравнению:



Таким образом, функциональной группой органического стабилизатора в данном случае является иминогруппа $=\text{NH}$. Согласно высказанной идее, аналогичные функции может выполнять любая другая группа, способная связывать ионы Ag^+ с образованием малорастворимой серебряной соли (например, меркаптогруппа $-\text{SH}$). Как развитие указанной идеи, была высказана мысль [51] о том, что стабилизирующее (противовуалирующее) действие имеют органические соединения, образующие устойчивые серебряные соли, растворимость которых не превышает растворимости хлористого серебра, причем степень стабилизирующего (противовуалирующего) действия увеличивается с уменьшением растворимости серебряной соли соединения.

Штейгманн, ознакомившись с цитированной статьей Бирра, счел необходимым отметить в специальной заметке [52], что он в 1926 г. также указал [53] на то обстоятельство, что такие вещества, задерживающие вуалеобразование, как гистидин, глутатион и др., образуют с ионами серебра нерастворимые соли или комплексы и могут адсорбироваться на поверхности галоидного серебра.

Шеппард и его сотрудники [54, 55] в работах по механизму стабилизации также придерживаются адсорбционных представлений, но принимают другой механизм адсорбции, чем указанный в ранее цитированных работах. В то время как в работах [50, 51] предполагается, в сущности говоря, гетерогенная химическая реакция поверхности галоидного серебра с раствором стабилизатора, следующая стехиометрическим отношениям, т. е. хемисорбция, Шеппард говорит об обратимой адсорбции, т. е. об адсорбции в буквальном смысле, которая не может быть выражена химическим уравнением и обусловлена электростатическим взаимодействием поверхности галоидного серебра и молекул стабилизатора. Шеппард предполагает, что под действием электростатического поля поверхности ионной решетки галоидного серебра молекула стабилизатора становится диполем, который адсорбируется на галоидном серебре. Адсорбционное соединение может претерпевать превращение с отщеплением HBr и с образованием устойчивой серебряной соли, которая в некоторых случаях может вновь адсорбировать молекулы стабилизатора. Шеппард подчеркивает, что адсорбция происходит главным образом поблизости от центров созревания, скрытого изображения или вуалирования, так как эти места кристалла особенно реакционноспособны. Ориентированный адсорбционный слой препятствует коагуляции галоидного серебра, тормозит оствальдовское созревание, препятствует образованию активных центров при созревании, а также тормозит процесс проявления.

Адсорбцию стабилизирующих и противовуалирующих веществ на бромистом серебре исследовали позднее С. М. Соловьев и В. А. Смирнова [56], Бирр [57—61], Г. П. Фаерман с сотрудниками [43—45, 49], Камеяма и Окабе [62], Козеки [63] и др.

Помимо адсорбционных высказывались также другие представления о механизме стабилизации. Так, Глафкидэ [64] сводит стабилизирующее действие ионов брома к снижению концентрации ионов Ag^+ , не касаясь механизма стабилизации органическими соединениями. Зохер [65] указывает, что действие органических стабилизаторов может сводиться к снижению концентрации ионов Ag^+ в эмульсионной среде или к установлению оптимального значения pH. Кикучи и Сакагуши [66] придают решающее значение растворимости серебряной соли стабилизатора, полагая, что противобулирующее действие оказывают те соединения, серебряные соли которых обладают растворимостью, несколько меньшей растворимости бромистого серебра (сущность стабилизации, согласно этим представлениям, сводится, очевидно, также к снижению концентрации ионов Ag^+).

Наибольший интерес из перечисленных, по нашему мнению, представляют фундаментальные работы Бирра (ГДР) и Г. П. Фаермана с сотрудниками (СССР). Результаты этих принципиально важных работ мы считаем должным рассмотреть здесь несколько подробнее.

6. Сопоставление противобулирующего действия, адсорбции на галонидном серебре и растворимости серебряных солей органических стабилизаторов

В работах Бирра и Г. П. Фаермана с сотрудниками был исследован механизм стабилизации соединениями следующих классов: бензимидазолы, триазолы, тетразолы, оксазолы и азаиндомицины.

Из класса бензимидазолов Бирр исследовал [57] три соединения: бензимидазол, 5-нитробензимидазол и 2-меркаптобензимидазол.

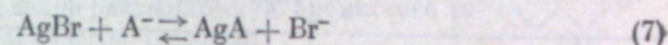
Было обнаружено, что первые два соединения образуют с ионами Ag^+ серебряные соли в щелочной, а последнее — в сильнокислой области. Бензимидазол на бромистом серебре практически не адсорбируется, нитробензимидазол адсорбируется в щелочной, а меркаптобензимидазол как в щелочной, так и в кислой среде. В соответствии с этим бензимидазол почти не оказывает противобулирующего действия, а нитро- и меркаптобензимидазолы, будучи введены в эмульсию или в проявитель, оказывают сильное противобулирующее действие, причем первый из них в щелочной, а второй — главным образом в кислой среде. Еще ранее С. М. Соловьев и В. А. Смирнова [56] обнаружили более сильную адсорбцию на бромистом серебре нитробензимидазола, чем бензимидазола и, в соответствии с этим, большее противобулирующее действие первого по сравнению со вторым. Полученные результаты [56, 57], очевидно, хорошо согласуются с адсорбционной теорией стабилизации.

В. А. Павлова [49], ссылаясь на работу Л. С. Эфроса и Б. А. Порай-Кошица [67], указала, что все производные бензимидазола, если только водород иминогруппы не замещен каким-либо радикалом, являются амфотерными электролитами. Концентрация ионов серебра c_{Ag^+} , столь важная для свойств фотографической эмульсии, в частности для сохранения, определяется выражением:

$$c_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L_{\text{AgA}} + \frac{L_{\text{AgA}}}{K_K} \cdot c_{\text{H}^+} + \frac{L_{\text{AgA}}}{K_K} \cdot \frac{K_O}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot c_{\text{H}^+}^2}, \quad (6)$$

где L_{AgA} — произведение растворимости серебряной соли стабилизатора; K_K и K_O — константы кислотной и основной диссоциации амфолита;

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ — ионное произведение воды; c_{H^+} — концентрация ионов водорода. Как понятно из уравнения (6), растворимость серебряной соли стабилизатора находится в зависимости от pH среды. В. А. Павлова указывает далее, что при взаимодействии бензимидазола или любого другого органического стабилизатора с бромистым серебром должна протекать гетерогенная реакция по уравнению:



(где A^- — анион стабилизатора), т. е. стабилизатор должен вытеснять в раствор ионы брома, концентрация которых в растворе в равновесном состоянии должна определяться равенством:

$$c_{\text{Br}^-} = \frac{L_{\text{AgBr}}}{L_{\text{AgA}}} \cdot K_K \cdot \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{H}^+}}, \quad (8)$$

где L_{AgBr} — произведение растворимости бромистого серебра; c_{HA} — концентрация стабилизатора в растворе; остальные обозначения даны выше.

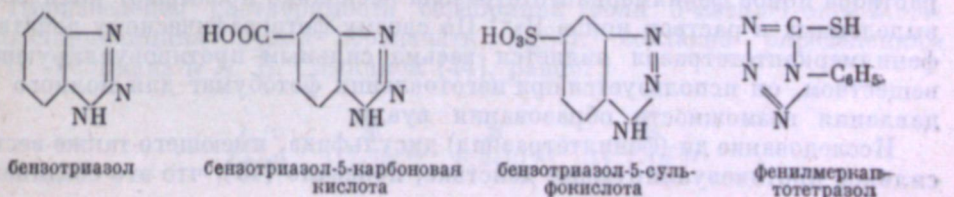
Определения произведения растворимости серебряных солей некоторых бензимидазолов, выполненные В. А. Павловой [49], дали следующие величины:

	25°	35°
бензимидазол	$L_{\text{AgA}} = 3,2 \cdot 10^{-12}$	—
2-метилбензимидазол	$L_{\text{AgA}} = 6,3 \cdot 10^{-13}$	—
5-нитробензимидазол	$L_{\text{AgA}} = 6,2 \cdot 10^{-13}$	$7,2 \cdot 10^{-13}$
2-метил-5-нитробензимидазол	$L_{\text{AgA}} = 2,9 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$

Принимая во внимание, что произведение растворимости в воде бромистого серебра при 25° равно $L_{\text{AgBr}} = 6,3 \cdot 10^{-13}$ (а в желатиновых растворах оно едва ли существенно отличается от этой величины), понятно, что серебряная соль бензимидазола имеет заметно большую растворимость, чем AgBr , а остальные серебряные соли имеют примерно такую же растворимость, как AgBr .

Исследование взаимодействия бензимидазолов с бромистым серебром показало [49], что оно протекает в основном в соответствии с уравнениями [7] и [8] (т. е. имеет место хемисорбция), но в случае 2-метил-5-нитробензимидазола наблюдается адсорбция некоторых дополнительных количеств стабилизатора.

Триазолы и тетразолы исследовали Бирр [58], В. А. Павлова и Г. П. Фаерман [45, 48], Козеки [63]. Козеки обнаружил адсорбцию на бромистом серебре и сильное противобулирующее действие бензотриазола и ряда его производных. Бирр исследовал образование серебряных солей, адсорбцию, торможение физического созревания и противобулирующее действие бензотриазола, двух его производных и фенилмеркаптотетразола



Полученные Бирром результаты можно представить в виде следующей таблицы:

	Бензотриазол		Бензотриазол — карбоновая кислота		Бензотриазол — сульфокислота		Фенилмеркаптотетразол	
	кисл.	щел.	кисл.	щел.	кисл.	щел.	кисл.	щел.
Образование серебряной соли		+		+		+	+	+
Адсорбция, % (при pH=5 и 9)	5	85	2	2	1	1	65	95
Торможение физического созревания		+		+		+		
Противовуалирующее действие		+		+		+		+

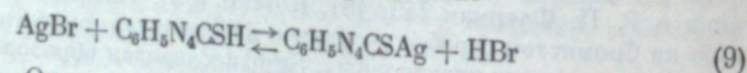
Примечание. Знаком плюс (+) представлена активность вещества в том или другом отношении.

Из таблицы следует, как указывает Бирр, что в случае бензотриазола, как и в случае ранее рассмотренного нитробензимидазола, увеличение противовуалирующего действия в щелочной области связано с адсорбцией вещества на бромистом серебре. Однако если обратиться к бензотриазол-карбоновой или сульфокислоте, то оба соединения в щелочной области обнаруживают противовуалирующее действие, но на бромистом серебре адсорбируются очень мало и независимо от pH. В случае меркаптосоединений (фенилмеркаптотетразол, меркаптобензотриазол) также не наблюдается отчетливой связи между адсорбцией и противовуалирующим действием; в обоих случаях адсорбция велика как в щелочной, так и в кислой области, а противовуалирующее действие обнаруживается в основном в одной области (в щелочной в случае фенилмеркаптотетразола и главным образом в кислой в случае меркаптобензотриазола).

В. А. Павлова и Г. П. Фаерман [45, 48] показали, что фенилмеркаптотетразол с ионами серебра образует весьма малорастворимую соль, произведение растворимости которой имеет следующие значения:

t, °C	15	20	25	35	45
L _{AgA}	0,8·10 ⁻¹⁴	0,9·10 ⁻¹⁴	1,1·10 ⁻¹⁴	1,4·10 ⁻¹⁴	2,4·10 ⁻¹⁴

Понятно, что бромистое серебро (L_{AgBr}^{25°} = 6,3·10⁻¹³) растворимо в значительно большей степени и, следовательно, равновесие

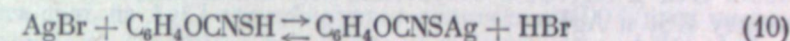


смещено вправо. Опыты показали, что при указанном взаимодействии помимо хемисорбции, определяемой уравнением (9), имеет место в некоторой степени физическая адсорбция, т. е. количество поглощенных из раствора ионов фенилмеркаптотетразола несколько превышает количество выделенных в раствор ионов Br⁻. По своему фотографическому действию фенилмеркаптотетразол является весьма сильным противовуалирующим веществом, он используется при изготовлении фотобумаг для полного подавления возможности образования вуали.

Исследование ди-(фенилтетразоил) дисульфида, имеющего также весьма сильное противовуалирующее действие, показало [45], что это соединение

в растворе разлагается с образованием фенилмеркаптотетразола и фенилтетразолсульфиновой кислоты. Противовуалирующее действие обусловлено, в основном, образующимся фенилмеркаптотетразолом.

2-Меркаптобензоксазол с ионами серебра образует весьма малорастворимую соль, произведение растворимости которой равно [46] L_{AgA} 2,5·10⁻¹⁶ 9,1·10⁻¹⁶ 1,5·10⁻¹⁵, т. е. на три порядка меньше произведения растворимости бромистого серебра. Понятно, что равновесие реакции:



сильно смещено вправо. Меркаптобензоксазол имеет сильное противовуалирующее действие.

Особый интерес представляют исследования триазииндолицинов, поскольку один из оптимальных стабилизаторов (5-метил-7-окси-2,3,4-триазииндолин, так называемая ста-соль) был найден среди соединений этого класса.

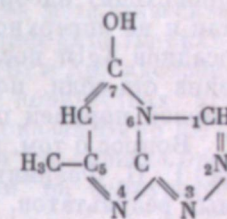
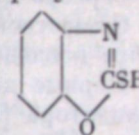
Как указывает Бирр [68] и как хорошо известно из фототехнологической практики, вещества типа бензотриазола, нитробензимидазола и фенилмеркаптотетразола, имеющие сильное противовуалирующее действие и пригодные для стабилизации фотобумаг, совершенно непригодны для стабилизации негативных высокочувствительных фотографических эмульсий, так как такие вещества в значительной степени снижают светочувствительность эмульсии и подавляют эффект оптической сенсibilизации. Идеальный стабилизатор, между тем, должен обеспечивать постоянство фотографических свойств возможно длительное время при хранении светочувствительного материала и, кроме того, не должен вызывать изменений фотографических свойств по сравнению с эмульсией, в которую стабилизатор не введен [68].

Высокие стабилизирующие свойства азииндолицинов, в том числе ста-соли, были открыты Бирром в 1935 г. [68]. Значение открытия нового стабилизатора было настолько велико, что от патентования его фирма Agfa отказалась. После окончания войны, когда были открыты производственные тайны немецких предприятий, появились многочисленные патенты на применение азииндолицинов в качестве фотографических стабилизаторов [69]. В настоящее время, по-видимому, многие фирмы используют соединения этого класса для стабилизации высокочувствительных негативных фотографических слоев.

Как уже было упомянуто выше, 5-метил-7-окси-2,3,4-триазииндолин имеет сильное стабилизирующее действие и, вместе с тем, почти не влияет на фотографические свойства исходной эмульсии, в чем существенно отличается от таких противовуалирующих веществ, как бензотриазол, фенилмеркаптотетразол и др. В связи с указанным представляет интерес проследить физико-химические свойства ста-соли и других триазииндолицинов. Соответствующие исследования провели Г. П. Фаерман с сотрудниками [44, 47] и Бирр [59—61].

Произведение растворимости серебряной соли 5-метил-7-окси-2,3,4-триазииндолина (будем обозначать AgSt), согласно определениям Г. П. Фаермана и А. Б. Симкиной [44], равно:

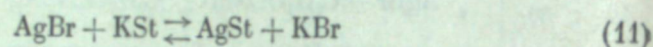
t, °C	20	35	45
L _{AgSt}	1,7·10 ⁻¹²	6,2·10 ⁻¹²	11,7·10 ⁻¹²



Из приведенных результатов видно, что растворимость серебряной соли стабилизатора (AgSt) значительно больше растворимости бромистого серебра; при $pH = 7$ она приблизительно равна растворимости хлористого серебра ($L_{AgCl}^{25} = 1,6 \cdot 10^{-10}$).

Существенно важный вопрос адсорбции ста-соли на галогенидном серебре исследовали Г. П. Фаерман и А. Б. Симкина [44] и Бирр [59].

Первые два автора исследовали взаимодействие калийной соли стабилизатора (KSt) с осадком AgBr, полученным из эквивалентных количеств KBr и AgNO₃ в отсутствие желатины. Было найдено, что реакция между KSt и AgBr



идет в соответствии с законом действия масс, но не достигает состояния равновесия даже при длительных опытах. Одновременно с этой реакцией происходит адсорбция ста-соли из раствора как на поверхности AgBr, так и на поверхности возникающего осадка AgSt. Опыты промывки водой осадков AgBr после завершения адсорбции показали, что примерно половина ста-соли, поглощенной осадком, смывается обратно в раствор уже первой порцией промывной воды.

Вопрос о том, велика или мала адсорбция ста-соли на бромистом серебре, Г. П. Фаерман и А. Б. Симкина не обсуждают, но из экспериментальных результатов, приведенных в статье [44], можно сделать соответствующие выводы. Мы, используя результаты, приведенные в табл. 5, 6 и 7 статьи [44], рассчитали процент адсорбированной ста-соли по отношению к первоначальной концентрации ста-соли в растворе и получили следующие данные:

16°		20°		35°	
с, М/л	адс. %	с, М/л	адс. %	с, М/л	адс. %
$1,92 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,9 \cdot 10^{-3}$	5,3	$1,92 \cdot 10^{-3}$	6,3
$3,70 \cdot 10^{-3}$	2,7	$4,1 \cdot 10^{-3}$	5,0	$3,90 \cdot 10^{-3}$	5,1
$7,87 \cdot 10^{-3}$	9,7	$8,2 \cdot 10^{-3}$	5,0	$7,87 \cdot 10^{-3}$	6,0
$15,75 \cdot 10^{-3}$	8,4	$16,4 \cdot 10^{-3}$	7,3	$15,75 \cdot 10^{-3}$	7,3
$31,00 \cdot 10^{-3}$	7,4	$32,9 \cdot 10^{-3}$	7,0	$31,00 \cdot 10^{-3}$	9,7
$63,25 \cdot 10^{-3}$	11,5	$65,8 \cdot 10^{-3}$	7,3	$63,25 \cdot 10^{-3}$	12,4

Как видно из приведенных здесь результатов, степень адсорбции ста-соли на бромистом серебре мала.

Бирр [59], исследуя адсорбцию ста-соли, работал с осадками AgBr, полученными при небольшом количестве сверхэквивалентного бромида и в присутствии желатины; опыты проводились при 50° и $pH = 7$. Некоторые результаты, полученные Бирром, приведены здесь:

с, М/л	$0,05 \cdot 10^{-3}$ *	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
адс. %	2	5,4	9,5	11,0

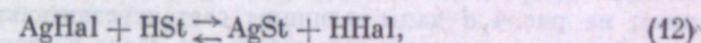
* В статье Бирра дана цифра $5 \cdot 10^{-4}$, но это, видимо, опечатка.

Таким образом, результаты Бирра и Г. П. Фаермана совпадают: степень адсорбции ста-соли на бромистом серебре очень мала.

Бирр показал далее, что с увеличением концентрации ионов Br⁻ в растворе адсорбция ста-соли на бромистом серебре уменьшается. Так, при $pBr = 3,2$ адсорбция ста-соли составляла 2,5%, а при $pBr = 2,8$ и 2,6 ста-соль вовсе не адсорбировалась (исходная концентрация ста-соли была $2 \cdot 10^{-3}$ М/л).

Бирр показал также, что на различных галогенидах серебра ста-соль адсорбируется в весьма различных количествах: при 50°, $pH = 7$ и $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ста-соль на AgCl адсорбируется полностью (100%), на чистом AgBr — примерно на 8—10%, на AgBr с содержанием 1,7% AgJ — на 3,4%, на AgBr с содержанием 5,2% AgJ — на 2% и на чистом AgJ не адсорбируется вовсе. На эмульсионных зернах, извлеченных из реальной эмульсии, адсорбция ста-соли при $c = 5 \cdot 10^{-3}$ составляла около 7% при содержании 0,5% AgJ и около 3% при содержании 3,3 и 5,5% AgJ. Адсорбция ста-соли на Ag₂S очень мала (около 1%) и на металлическом серебре она составляет около 20%. Исследование адсорбции фенилмеркаптотетразола на таких же осадках показало, что он на AgBr и AgJ адсорбируется на 90—100%, а на Ag₂S и Ag примерно в тех же количествах, что и ста-соль. Введение оптического сенсibilизатора, как показал Бирр [61], в некоторых случаях полностью препятствует адсорбции ста-соли на бромистом серебре, но стабилизирующее действие ста-соли на фотографическую эмульсию при этом не уменьшается.

Рассмотрение указанных выше результатов приводит к заключению о том, что адсорбция в значительной степени определяется соотношением произведений растворимости серебряной соли стабилизатора и соли серебра, на которой происходит адсорбция. Следовательно, основным фактором, определяющим адсорбцию, является реакция



хотя в некоторых случаях, по-видимому, эта реакция не доходит до равновесного состояния и, кроме того, в некоторой степени имеет место адсорбция без вытеснения в раствор ионов Hal⁻.

Рассмотрение полученных результатов приводит к заключению о том, что нет простого соотношения между адсорбцией вещества и его стабилизирующим действием, что особенно наглядно можно видеть из следующей таблицы, взятой из статьи Бирра [60]. В таблице дана степень адсорбции на чистом бромистом серебре различных стабилизаторов при различных значениях pH при исходной концентрации $c = 5 \cdot 10^{-3}$ М/л; в таблице

pH=	Степень адсорбции, %				Противовуалирующее действие			
	3	5	7	9	3	5	7	9
5-Нитробензимидазол	0	0	50	100			+	++
2-Меркаптобензимидазол	100	95	95	95	++	+		
1-Фенил-5-меркаптотетразол	—	65	85	95			++	++
Бензотриазол	—	5	35	85			+	++
Бензотриазол-5-сульфокислота	—	1	1	1		+	+	+
5-Метил-7-окси-2, 3, 4-триаза-индолин	1	2	10	10		+	+	

знаками плюс (+) отмечено стабилизирующее (противовуалирующее) действие соответствующих соединений.

Помимо несоответствия между адсорбцией и стабилизацией в случае 2-меркаптобензимидазола (на чем мы уже останавливались выше), особо надо отметить, что стабилизаторы, приближающиеся по свойствам к «идеальному стабилизатору», т. е. не оказывающие воздействия на начальные фотографические свойства и вместе с тем хорошо препятствующие образованию вуали при хранении слоя, такие как ста-соль или бензотриазолсульфокислота, отличаются весьма малой адсорбируемостью на бромистом серебре.

В следующих исследованиях Бирр [60, 61] изучил стабилизирующее действие и адсорбцию гомологов 5-метил-7-окси-2,3,4-триазаиндолицина следующего общего строения, где $R = C_nH_{2n+1}$, причем число углеродных атомов в R менялось от 0 до 17. Было найдено, что растворимость серебряных солей в гомологическом ряду уменьшается с удлинением цепи R. Сопоставление фотографического действия и степени адсорбции исследованных гомологов дано на рис. 4, взятом из статьи Бирра [61]. Здесь по оси абсцисс отложено число углеродных атомов в заместителе R, нулевая ордината (непосредственно по оси ординат) соответствует фотографической эмульсии без добавок стабилизатора; по оси ординат отложены фотографические характеристики (рис. 4, а, б, д) или степень адсорбции (рис. 4, с). На рис. 4, а приведены оптические плотности вуали эмульсии с добавками различных гомологов, хранившейся 5 суток в термостате при 60°; на рис. 4, б даны величины светочувствительности той же эмульсии, хранившейся в тех же условиях; на рис. 4, с даны количества (в процентах) стабилизаторов, оставшихся неадсорбированными (0% на рис. 4, с означает полную адсорбцию гомолога, а 100% означает полное отсутствие адсорбции); на рис. 4, д даны величины светочувствительности свежей пробы эмульсии до хранения в термостате, но после введения стабилизатора.

Сравнение кривых рис. 4, а, б и с показывает полный параллелизм хода стабилизации вуали и светочувствительности, с одной стороны, и количества неадсорбированного стабилизатора, с другой стороны, вплоть до $R = C_4H_9$; следовательно, стабилизация оказывается тем полнее, чем меньше стабилизатора адсорбировано на бромистом серебре. На основании этих и ранее изложенных результатов Бирр приходит к выводу [60], что стабилизация азаиндолицинами теснейшим образом связана с той частью стабилизатора, которая не адсорбирована на галоидном серебре, а находится в желатиновой среде между эмульсионными зернами.

Рассмотрение рис. 4, а, б, с и д показывает, что возможен также другой механизм стабилизации, связанный с адсорбцией стабилизатора на галоидном серебре. Начиная с $R = C_4H_9$, адсорбция гомологов, по мере дальнейшего увеличения R, возрастает, достигая практически полной адсорбции при $R = C_7H_{15}$ и далее. Вместе с увеличением адсорбции здесь возрастает и стабилизация вуали и светочувствительности (при старении фотоэмульсионных слоев в термостате). Однако, как видно из рис. 4, д, введение в эмульсию стабилизаторов с $R \geq C_4H_9$ приводит к снижению исходной светочувствительности; особенно сильное снижение светочувствительности имеет место при $R > C_7H_{15}$, т. е. тогда, когда противовуалирующее действие гомологов достигает вновь весьма высокого значения. Исследования действия производных триазаиндолицина в проявителе показало [61], что противовуалирующее действие здесь со всех случаев тем больше, чем больше адсорбция соединения на бромистом серебре.

Из изложенного выше исследования гомологов триазаиндолицина, как указывает Бирр [60], следует, что существуют две возможности стабилизации фотографических слоев органическими соединениями:

1) сохранение всех фотографических свойств исходной эмульсии, — в этом случае процесс старения тормозит стабилизатор, не адсорбированный на галоидном серебре; 2) сохранение только постоянства вуали, — в этом случае стабилизатор в значительной степени адсорбирован на галоидном серебре.

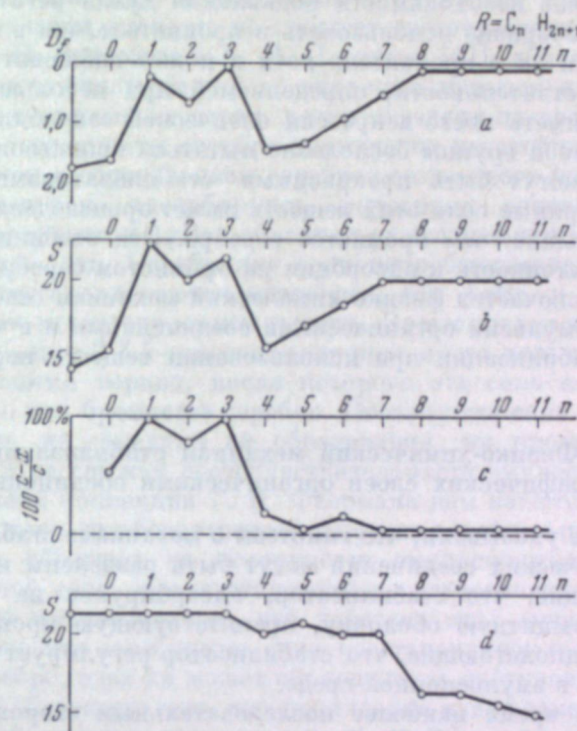


Рис. 4. Сопоставление фотографического действия и степени адсорбции на бромистом серебре гомологов 5-метил-7-окси-2,3,4-триазаиндолицина:

а — оптические плотности вуали (D_f) фотографического слоя после хранения в течение 5 суток в термостате при 60°; б — светочувствительность (S) фотографического слоя после хранения в течение 5 суток в термостате при 60°; в — неадсорбированная часть соединения, %; д — светочувствительность (S) свежей пробы эмульсии до хранения в термостате, но после введения стабилизатора.

Таким образом, стабилизаторы фотографического слоя можно разделить (конечно, в известной степени условно) на две группы. К первой группе относятся собственно стабилизаторы, т. е. соединения, которые стабилизируют вуаль и светочувствительность на том уровне, который они имели бы в исходной эмульсии без введения стабилизатора. Соединения второй группы правильнее назвать не стабилизаторами, а противовуалирующими веществами. Они эффективно препятствуют росту вуали, будучи введенными в эмульсию или в проявитель, но эта депрессия вуали достигается ценой одновременной депрессии светочувствительности и зачастую также эффекта оптической сенсibilизации.

Вещества второй группы в значительной степени адсорбируются на галоидном серебре, что связано с малыми величинами произведения растворимости их серебряных солей, того же порядка или меньшими, чем L_{AgBr} . Депрессия оптической сенсibilизации в этом случае объясняется десорбцией сенсibilизатора с поверхности галоидного серебра под действием противвуалирующих веществ. Вещества этой группы не годны для стабилизации негативных эмульсий, но могут применяться для стабилизации некоторых позитивных, в частности фотобумажных эмульсий. Эти вещества, в случае необходимости подавления вуали негативных эмульсий, более целесообразно использовать в проявителе, чем в эмульсии, так как при введении их в проявитель хотя и может наблюдаться некоторая потеря светочувствительности, определяемой при небольших значениях γ , но не может иметь место депрессия оптической сенсibilизации.

Вещества первой группы бесполезно пытаться использовать в проявителях, но они могут быть прекрасными стабилизаторами негативных эмульсий. Серебряные соли этих веществ имеют произведения растворимости заметно бóльшие, чем бромистое серебро. Эти стабилизаторы имеют весьма малую склонность к адсорбции на бромистом серебре.

В чем же заключается физико-химический механизм стабилизации фотографических эмульсий органическими соединениями и в чем различается механизм стабилизации при использовании веществ первой и второй групп?

7. Физико-химический механизм стабилизации фотографических слоев органическими соединениями

Выше мы уже указывали, что гипотезы о механизме стабилизирующего действия органических соединений могут быть разделены на две группы: 1) предполагающие, что стабилизатор, адсорбируясь на эмульсионном зерне, создает защитную оболочку, препятствующую процессу вуалирования, и 2) предполагающие, что стабилизатор регулирует концентрации ионов Ag^+ и H^+ в эмульсионной среде.

В настоящее время наиболее последовательным сторонником адсорбционной теории является Г. П. Фаерман; по его мнению непременным условием стабилизации является адсорбция стабилизатора на поверхности эмульсионных зерен. Сущность представлений Г. П. Фаермана можно выразить следующим образом [47]: противвуалирующее и стабилизирующее действие 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 процессах второго созревания, хранения или проявления эмульсий.

Экспериментальное исследование [47] показало, что серебряные соли 5-метил-7-окси-2,3,4-триазиндолицина, нитробензимидазола, бензотриазола и фенилмеркаптотетразола действительно восстанавливаются медленнее, чем бромистое серебро; при этом оказалось, что порядок убывания скорости восстановления серебряных солей соответствует порядку уменьшения их растворимости за одним исключением: серебряная соль триазиндолицина ($AgSt$) восстанавливается медленнее, чем бромистое серебро, хотя произведение растворимости ее больше, чем бромистого серебра. Характер кинетических кривых восстановления указан-

ных серебряных солей различен. В то время как в случае серебряных солей нитробензимидазола, бензотриазола и фенилмеркаптотетразола скорости восстановления меньше, по сравнению с бромистым серебром, на всем протяжении процесса восстановления, кинетическая кривая восстановления $AgSt$ повторяет кривую восстановления $AgBr$, но только имеет более длительный индукционный период.

То обстоятельство, что ста-соль, в противоположность веществам типа бензотриазола, будучи введенной в эмульсию, препятствует росту вуали при хранении слоя, но не снижает светочувствительность, можно, по мнению Г. П. Фаермана и А. П. Плетнева [47], объяснить следующим образом. Анионы желатины или ее активные примеси адсорбируются на поверхности эмульсионных зерен, резко замедляя их восстановление проявителем. Но желатинаты серебра термически неустойчивы, они со временем разлагаются с образованием серебра, создающего центры вуалирования. Стабилизаторы, адсорбируясь, вытесняют активные компоненты желатины с поверхности $AgBr$ и образуют на его поверхности соответствующие серебряные соли. Серебряные соли нитробензимидазола и подобных соединений восстанавливаются медленнее, чем $AgBr$, и потому снижают как вуаль, так и светочувствительность. Восстановление же серебряной соли 5-метил-7-окси-2,3,4-триазиндолицина имеет только более длительный индукционный период, после которого эта соль восстанавливается так же быстро, как бромистое серебро. Поэтому ста-соль затрудняет образование вуали, не замедляя ни образования, ни проявления скрытого изображения и не снижая светочувствительности эмульсии.

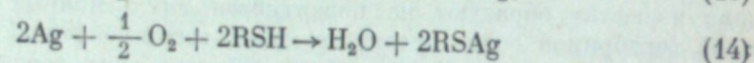
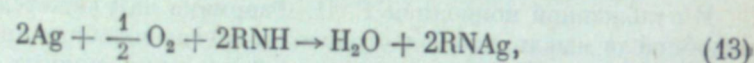
В изложенной концепции Г. П. Фаермана нам кажется весьма правдоподобной та мысль, что бензотриазол и другие подобные противвуалирующие вещества образуют на поверхности эмульсионных зерен плотный слой серебряной соли, препятствующий восстановлению бромистого серебра. Однако предположение, что действие этих веществ обусловлено только тем, что эти серебряные соли восстанавливаются медленнее, чем бромистое серебро, едва ли может объяснить их противвуалирующее действие, т. е. то обстоятельство, что проявление вуали замедляется в значительно большей степени, чем проявление изображения. Для объяснения этого факта надо привлечь некоторые дополнительные факты и предположения.

Как было показано [70], введение бензотриазола в проявитель или в эмульсию приводит к значительному увеличению энергии активации проявления вуали при сравнительно малом увеличении энергии активации проявления изображения. В соответствии с этим было высказано предположение [71], что энергия активации восстановления серебряных солей противвуалирующих веществ существенно больше, чем энергия активации восстановления бромистого серебра. На основании изучения кинетики проявления вуали, кроме того, был сделан вывод [72], что проявление вуали обусловлено не только заданными вначале, но и вновь образующимися центрами вуалирования, причем склонность к новообразованию центров вуалирования зависит от свойств как проявителя, так и эмульсии. Понятно, что чем выше энергия активации восстановления серебряной соли вещества, обволакивающего эмульсионное зерно, тем более затруднено образование новых центров вуалирования и тем более заторможено проявление вуали сравнительно с проявлением изображения, где эмульсионные зерна с самого начала имеют активные центры проявления (центры скрытого изображения). Аналогичные рассуждения можно отнести также к процессам созревания и старения фотографической эмульсии, но здесь высокая энергия активации восстановления серебряной

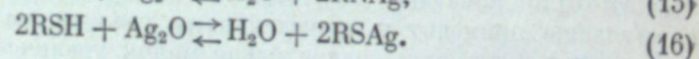
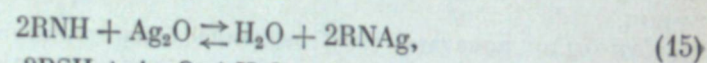
соли противвуалирующего вещества препятствует образованию не только центров вуалирования, но и центров светочувствительности. Что касается депрессии оптической сенсibilизации эмульсии в результате введения противвуалирующего вещества, то она, несомненно, связана с десорбцией красителя-сенсibilизатора с поверхности галоидного серебра.

Помимо указанного, следует иметь в виду возможность непосредственного действия противвуалирующих веществ на центры светочувствительности, центры вуалирования, а также на фотолитически образующееся серебро. В работах К. В. Чибисова с сотрудниками [73, 74] было показано, что вещества типа бензотриазола и нитробензимидазола адсорбируются на металлическом серебре, а в некоторых случаях приводят к «растворению» мелких частиц серебра. Понятно, что указанное действие противвуалирующих веществ приводит к дезактивации активных центров фотографического слоя. Аналогичные результаты получил Н. И. Волюнкин [75], который показал, что такие типичные противвуалирующие вещества, как бензотриазол и фенилмеркаптотетразол отбеливают серебряное изображение, после чего его не удается восстановить даже при действии энергичного проявителя в течение часа.

Химический механизм действия указанных веществ на серебро остался неисследованным. Можно думать, однако, что здесь существенную роль играет кислород воздуха, окисляющий серебро, а конечным продуктом является весьма малорастворимая серебряная соль противвуалирующего вещества. Суммарные реакции могут протекать, по-видимому, по следующим уравнениям:



и т. п., где RNH и RSH — противвуалирующие вещества, содержащие имино- или меркаптогруппы. Возможно, что в начальной стадии играют существенную роль органические перекиси, образующиеся в слое при действии кислорода и окисляющие серебро до окиси, которая затем реагирует с противвуалирующими веществами:



Независимо от возможного хода реакции, изложенные факты означают, что при наличии в эмульсии или в проявителе противвуалирующих веществ типа бензотриазола должно происходить разрушение центров, имеющих серебряную природу. Понятно, что чем более активен, т. е. менее устойчив центр, тем больше возможность его разрушения согласно приведенным схемам, т. е. в первую очередь должны разрушаться субцентры, а также те центры вуалирования, которые образуются в процессе проявления. Следовательно, при наличии противвуалирующих веществ должны уничтожаться в первую очередь центры, относящиеся к нижней части характеристической кривой, что сенситометрически должно сказываться в потере светочувствительности при критерии, близком к порогу, и в меньшей степени — при критерии, относящемся к верхней части характеристической кривой, что в действительности и наблюдается [76].

После рассмотрения механизма действия противвуалирующих веществ (типа бензотриазола) обратимся к возможному механизму действия истинных стабилизаторов (типа 5-метил-7-окси-2,3,4-триазаиндолицина).

Приведенное выше объяснение Г. П. Фаермана, основывающееся на том, что ста-соль образует на поверхности бромистого серебра оболочку термически устойчивой серебряной соли, кажется весьма мало правдоподобным, поскольку из изложенных выше работ Бирра следует, что ста-соль в условиях реальной эмульсии практически вовсе не адсорбируется на эмульсионных зернах. По мнению Бирра, стабилизирует та часть введенной в эмульсию ста-соли, которая находится не на поверхности эмульсионных зерен, а в желатиновой среде между ними. В чем же заключается механизм стабилизирующего действия ста-соли?

Предположение, что роль ста-соли заключается в регулировании концентрации ионов Ag^+ в эмульсионной среде, явно несостоятельно. Как известно, произведение растворимости серебряной соли триазаиндолицина (AgSt) приблизительно равно произведению растворимости AgCl ($L_{\text{AgSt}} \approx L_{\text{AgCl}}$). Если бы дело заключалось в регулировании концентрации ионов Ag^+ в эмульсионной среде, то, очевидно, поваренная соль (NaCl) была бы превосходным стабилизатором, чего в действительности, конечно, не наблюдается. Нам кажется, что для объяснения стабилизирующего действия ста-соли, в отличие от NaCl , надо принять во внимание термическую устойчивость AgSt и AgCl или, другими словами, энергию активации восстановления этих соединений.

Как было показано [70], энергия активации восстановления AgCl невелика, во всяком случае меньше энергии активации восстановления AgBr , в то время как прибавление ста-соли повышает в некоторой степени энергию активации восстановления AgBr . Поэтому нам кажется весьма вероятным, что стабилизирующее действие триазаиндолицина основано на относительно высокой энергии активации восстановления его серебряной соли, более высокой, чем энергия активации распада желатино-серебряных комплексов.

На основании изложенных выше представлений можно сформулировать определенные положения о требуемых свойствах вещества, предназначенного быть стабилизатором негативных фотографических слоев.

Это соединение, во-первых, не должно иметь окислительных или восстановительных (т. е. электроакцепторных или электронодонорных) функций, так как иначе оно будет либо десенсибилизировать (депрессировать светочувствительность), либо вуалировать слой при его хранении. Это соединение, во-вторых, должно образовывать с ионами серебра малорастворимую серебряную соль, произведение растворимости которой, однако, должно быть заметно больше произведения растворимости бромистого серебра; оно должно быть примерно того же порядка, что и произведение растворимости хлористого серебра (так как при очень малом произведении растворимости может происходить дезактивация центров в соответствии с уравнениями (13), (14), (15) и (16), а при слишком большой растворимости серебряной соли она фактически не будет образовываться, так как не будет происходить связывания ионов Ag^+). Последним и наиболее кардинальным требованием является то, что энергия активации восстановления (или вообще термического распада) серебряной соли стабилизатора должна быть заметно больше энергии активации восстановления и распада желатино-серебряных комплексов (под желатино-серебряными комплексами здесь мы условно понимаем все те соединения серебра с составными частями или примесями желатины, которые при своем распаде дают материал для образования активных центров; в этом смысле, например, возможно, что образующийся тиосульфат серебра $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по сути дела выполняет ту же функцию, что и желатино-серебряные комплексы).

В заключение мы должны отметить, что все то, что было сказано выше о стабилизаторах и процессах стабилизации, относится к процессу нормального старения фотографических слоев. Вопрос выбора стабилизаторов для торможения аномального старения не освещен в литературе.

Автор приносит сердечную благодарность И. И. Левкоеву, а также Г. П. Фаерману, прочитавшим рукопись этого обзора и сделавшим ряд полезных замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Carroll, D. Hubbard. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1931, 7, 219.
2. B. Carroll, D. Hubbard, E. Kretschman. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1934, 12, 223.
3. К. В. Чибисов, А. В. Побединская, С. А. Пулина. Труды НИКФИ, т. 3, 1935, стр. 108.
4. К. В. Чибисов. Теория синтеза фотографических эмульсий. В кн.: П. В. Козлов. Технология фотокиноплёнки, т. 2. М.—Л., Изд-во «Искусство», 1937.
5. В. Я. Михайлов. Фотохим. пром-сть, 1933, 1, № 3, 44; 1935, 3, № 3, 18.
6. В. И. Шеберстов. ДАН СССР, 1950, 73, 1231.
7. В. И. Шеберстов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 100, 242.
8. В. Л. Зеликман. ЖПХ, 1953, 26, 553.
9. T. D. Smith. J. Phot. Sci., 1953, 1, 138.
10. К. В. Чибисов. Успехи химии, 1953, 22, 1226.
11. К. В. Чибисов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 372.
12. К. В. Чибисов. Успехи научной фотографии, т. 5, 1957, стр. 5.
13. С. М. Соловьев. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 260; 1958, 3, 19.
14. Ю. Н. Гороховский, В. И. Федотова. Кинофотохим. пром-сть, 1938, 4, № 1 и 2.
15. А. В. Борин. Кинофотохим. пром-сть, 1940, 6, № 3.
16. А. В. Борин. Кинофотохим. пром-сть, 1940, 6, № 1.
17. А. В. Борин, З. И. Грацианская, Р. Р. Подчищалова. ЖПХ, 1953, 26, 708.
18. K. Pokorny. Phot. Korresp., 1955, 91, 165.
19. N. Shono, T. Fukuda, K. Fukawa. Sci. Publ. Fuji Photo Film. Co., 1953, 1, 6; реф.: Chem. Abstr., 1956, 3, 139.
20. М. И. Шор, А. В. Борин. Фотохим. пром-сть, 1935, 3, № 1-2, 78.
21. В. С. Былинин. Фотохим. пром-сть, 1935, 3, № 6.
22. H. Backström. Z. Naturforschung, 1951, 6A, 377.
23. W. Vanselow, R. Quirk, B. Carroll. PSA J., 1952, 188.
24. G. Albovy, H. Faraggi. J. phys. et rad., 1949, 10, № 4, 105; см. сб.: Фотографический метод в ядерной физике. М., ИЛ, 1952, стр. 124.
25. H. Faraggi, G. Albovy. Sci. et ind. phot., 1949, 20, 336.
26. Б. И. Казанцев, П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1955, 28, 70; Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 6, 401.
27. S. Sheppard, E. Wightman. Ber. über VIII Int. Kongr. Phot. Dresden, 1931, 157.
28. S. Sheppard, C. Graham. Phot. J., 1940, 80, 470.
29. А. В. Борин. Сов. фото, 1940, № 5.
30. DRP 712, 287, 1943; FR 844 479.
31. J. M. Calhoun. PSA J., 1952, 18B, 86.
32. К. В. Чибисов. Кинофотохим. пром-сть, 1937, 3, № 8.
33. С. М. Соловьев. Кинофотохим. пром-сть, 1937, 3, № 12.
34. В. Л. Зеликман. Кинофотохим. пром-сть, 1940, 6, № 7, 36.
35. W. T. Sproull. J. Appl. Phys., 1941, 12, 654.
36. R. H. Herz. Phot. J., 1951, 91B, 134.
37. E. Stenger. Phot. Ind., 1922, 20, 835, 859, 878, 898.
38. E. J. Birr. Z. wiss. Phot., 1952, 47, 72; Veröff. Agfa, 1954, 8, 49.
39. DRP, 341 634; DRP 437 900; DRP 445 753; цит. по [38].
40. S. Sheppard, H. Hudson. Phot. J., 1927, 67, 359; Phot. Korresp., 1927, 63, 274.
41. E. Fuchs. Phot. Ind., 1932, 30, 843, 864.

42. К. В. Чибисов. В кн.: П. В. Козлов. Технология фотокиноплёнки, т. 2. М.—Л., Изд-во «Искусство», 1937, стр. 157.
43. Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина. Успехи научной фотографии, т. 5, 1957, стр. 75.
44. Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина. Успехи научной фотографии, т. 5, 1957, стр. 81.
45. В. А. Павлова, Г. П. Фаерман. Успехи научной фотографии, т. 5, 1957, стр. 95.
46. Г. П. Фаерман, В. С. Козоя. Успехи научной фотографии, т. 5, 1957, стр. 107.
47. Г. П. Фаерман, А. П. Плетнев. Успехи научной фотографии, т. 5, 1957, стр. 114.
48. В. А. Павлова, Г. П. Фаерман. Труды Ленингр. ин-та киноинж., т. 3, 1955, стр. 175.
49. В. А. Павлова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 101.
50. P. Wulff, B. Wendt. DRP 445753; цит. по [38].
51. O. Matthies, B. Wendt. DRP 473000; цит. по [38].
52. A. Steigmann. Sci. et ind. phot., 1954, 25, 38.
53. A. Steigmann. Camera (Luzern), 1926, 4, 239, 270; Sci. et ind. phot., 1926, 6R, 106.
54. S. E. Sheppard. Phot. J., 1929, 69, 37, 206; 1930, 70, 439.
55. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. L. Keenan. J. phys. Chem., 1932, 36, 174.
56. С. М. Соловьев, В. А. Смирнова. ЖПХ, 1947, 20, 439.
57. E. J. Birr. Z. wiss. Phot., 1953, 48, 103; Veröff. Agfa, 1954, 8, 60.
58. E. J. Birr. Z. wiss. Phot., 1954, 49, 1; Veröff. Agfa, 1954, 8, 81.
59. E. J. Birr. Z. wiss. Phot., 1954, 49, 261.
60. E. J. Birr. Z. wiss. Phot., 1955, 50, 107.
61. E. J. Birr. Z. wiss. Phot., 1955, 50, 124.
62. K. Kameyama, H. Okabe. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1948, 11, 1; Sci. et ind. phot., 1950, 21, 328.
63. J. Koseki. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1950, 13, 17; Sci. et ind. phot., 1957, 28, 66.
64. G. Glafkides. Chimie photographique. Paris, 1949, p. 241.
65. H. Socher. В кн.: Stenger, Stauder. Fortschritte der Photographie. Leipzig, 1938, S. 62.
66. S. Kikuchi, Y. Sakagushi. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1951, 13, 126; Sci. et ind. phot., 1952, 23, 178.
67. Л. С. Эфрос, Б. А. Порай-Кошиц. ЖОХ, 1953, 23, 697.
68. E. J. Birr, W. Walther. Z. wiss. Phot., 1952, 47, 2; Veröff. Agfa, 1954, 8, 23.
69. См. ссылки 2, 3 и 5 в [68].
70. В. И. Шеберстов, М. С. Бородкина, В. П. Донатова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 112.
71. В. И. Шеберстов. Труды НИКФИ, т. 10 (20), 1957, стр. 77.
72. В. И. Шеберстов. Успехи научной фотографии, т. 3, 1955, стр. 183.
73. К. В. Чибисов, А. А. Михайлова, Б. Г. Варшавер. ДАН СССР, 1953, 88, 519.
74. А. А. Михайлова, К. В. Чибисов. Рефераты докладов на совещании по химии фотографических эмульсий. Изд-во АН СССР, 1956, стр. 23.
75. Н. И. Волякин. Труды Ленингр. ин-та киноинж., т. 4, 1956, стр. 150.
76. В. И. Шеберстов, Б. А. Шаплов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 42.

С. М. СОЛОВЬЕВ, В. А. ДМИТРИЕВА

СТАРЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ И КОЛИЧЕСТВО ОСВЕЩЕНИЯ ПРИ ЭКСПОНИРОВАНИИ

При проведении опытов по старению слоев без связующей среды (безжелатиновых) и модельных фотографических слоев было обнаружено, что характер процесса старения зависит от количества освещения при экспонировании. Оказалось, что оптические плотности, соответствующие большим экспозициям, сравнительно сильно уменьшаются с увеличением времени хранения, а оптические плотности, соответствующие малым экспозициям, увеличиваются. Сенситометрически это выражается в снижении коэффициента контрастности γ характеристической кривой.

В одной серии опытов влияние количества освещения при экспонировании определялось на светочувствительных слоях, содержащих различное количество бромидов. С этой целью изготавливался золь бромистого серебра, в который вводилась желатина с доведением ее содержания до 5%. Различные значения pBr эмульсии достигались изменением количества вводимого бромистого калия. После выстаивания золя в течение 20 мин. при 40° эмульсия поливалась на пластинки. Политые неэкспонированные образцы хранились требуемое время, затем отбиралось по 2 образца от серии. Образцы экспонировались под оптически нейтральным клином, проявлялись в проявителе, предложенном для слоев без связующей среды Оллендорфом и Родиусом [1]*, и полученные оптические плотности промерялись на денситометре.

На рис. 1—3 приведены отношения величин оптической плотности, измеренной в различные сроки хранения, к величинам плотности, измеренным тотчас же после полива; числа при кривых показывают величины логарифмов экспозиций, при которых были получены почернения.

Политые образцы хранились в обычных условиях на воздухе и в атмосфере кислорода, при давлении 10 атм.

На рис. 1 приведены результаты, полученные для пластинок, политых эмульсией с $pBr=1,82$. Как видно из рисунка, в случае хранения на воздухе светочувствительные слои имеют хорошую стабильность; при хранении в кислороде наблюдается обычное снижение светочувствительности, выражающееся в уменьшении оптических плотностей. Различия в плотностях, полученных при разных экспозициях, сравнительно малы.

Рис. 2 относится к пластинкам, политым эмульсией с $pBr=3,14$. В этом опыте следует отметить сильное различие в характере изменения отношения плотностей, а следовательно, и изменения плотностей в зави-

* При использовании проявителей обычного типа наблюдается повышенная вуаль.

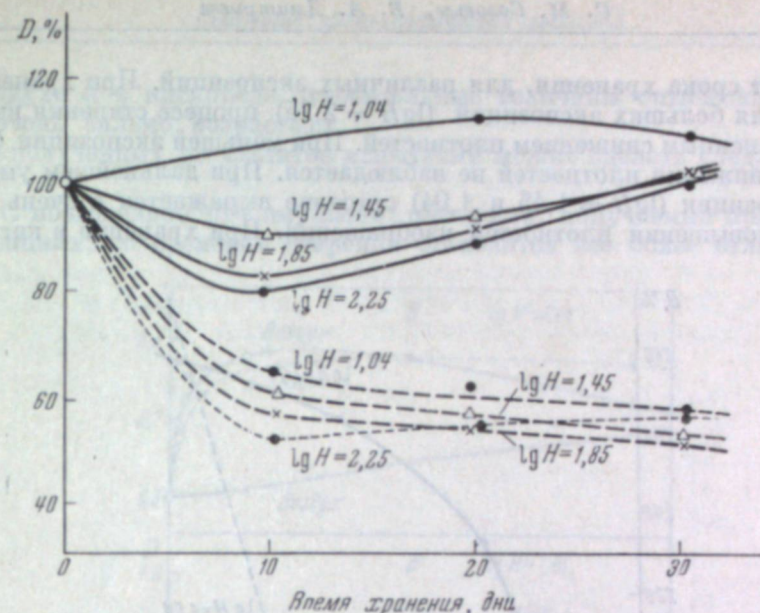


Рис. 1. Зависимость старения от количества освещения при $pBr = 1,82$.

— воздух; --- кислород.

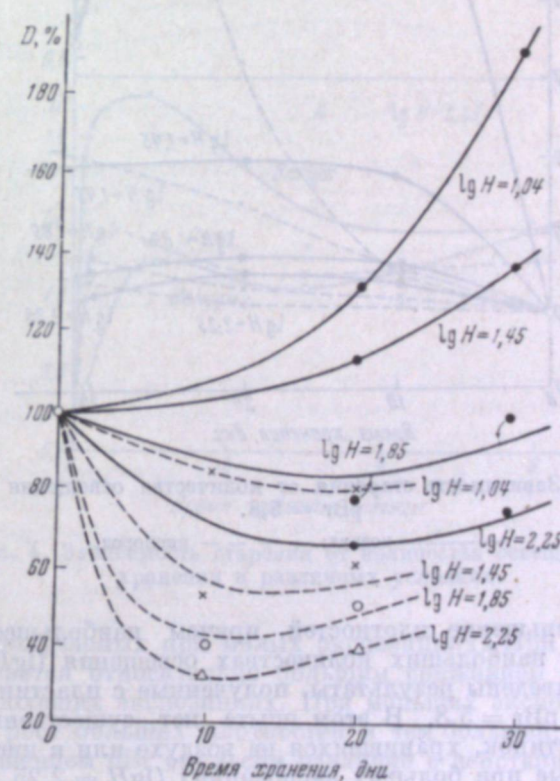


Рис. 2. Зависимость старения от количества освещения при $pBr = 3,14$.

— воздух; --- кислород.

симости от срока хранения, для различных экспозиций. При хранении на воздухе для больших экспозиций ($\lg H = 2,25$) процесс старения выражается постепенным снижением плотностей. При меньшей экспозиции ($\lg H = 1,85$) снижения плотностей не наблюдается. При дальнейшем уменьшении экспозиции ($\lg H = 1,45$ и $1,04$) старение выражается в очень значительном повышении плотностей изображений. При хранении в кислороде

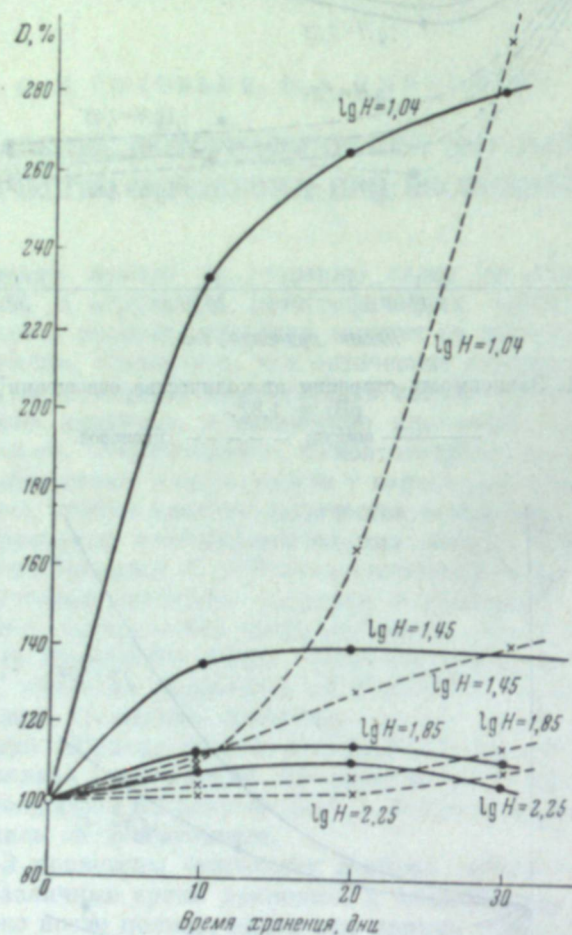


Рис. 3. Зависимость старения от количества освещения при $rBg = 5,8$.
— воздух; — — — кислород.

наблюдается уменьшение плотностей, причем наибольшее уменьшение имеет место при наибольших количествах освещения ($\lg H = 2,25$).

На рис. 3 приведены результаты, полученные с пластинками, политыми эмульсией с $rBg = 5,8$. В этом опыте нет существенного различия в свойствах пластинок, хранившихся на воздухе или в кислороде. Плотности, полученные при больших экспозициях ($\lg H = 2,25$ и $1,85$), практически неизменны при хранении как на воздухе, так и в кислороде. С уменьшением экспозиции ($\lg H = 1,45$) в обоих случаях старение проявляется в некотором увеличении плотностей и, наконец, при экспозициях с наименьшим количеством освещения ($\lg H = 1,04$) при хранении

на воздухе и в кислороде относительные величины оптических плотностей очень сильно возрастают.

Из полученных результатов испытаний можно сделать следующие выводы.

1. С повышением rBg эмульсии плотности, получаемые при больших экспозициях, со временем старения становятся все более отличными от

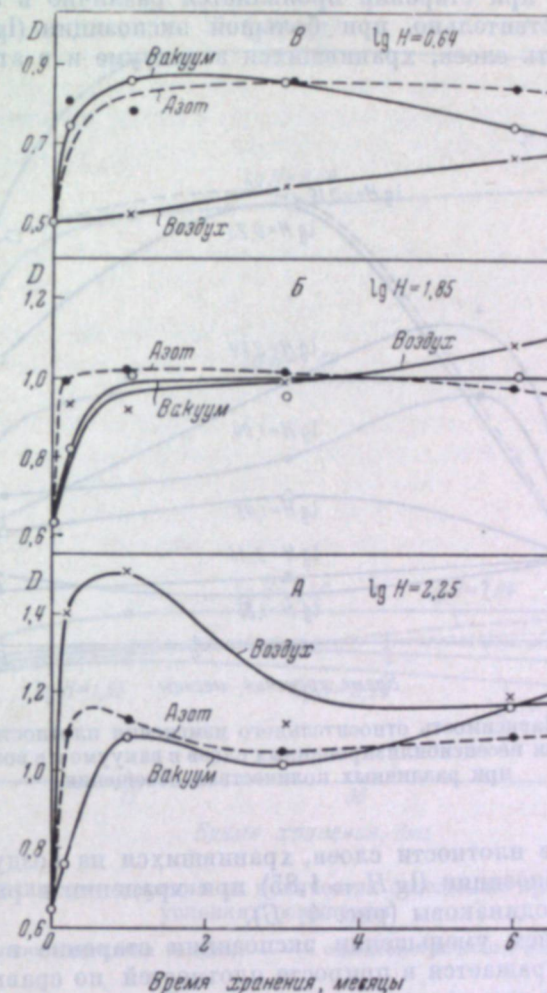


Рис. 4. Зависимость старения от количества освещения при хранении в различных условиях.

плотностей, получаемых при малых экспозициях. При этом процесс старения выражается относительно большим снижением плотностей, полученных при больших экспозициях. При меньших экспозициях, наоборот, наблюдается рост больших плотностей и тем большей, чем выше rBg .

2. С повышением rBg эмульсии различие в действии кислорода в воздухе на светочувствительные слои при старении сглаживается. При высоком rBg (5,8) десенсибилизирующая функция кислорода практически исчезает.

При проверке опытов Смита [2] и, частично, Ленинга [3] о влиянии вакуума и азота на стабильность была также констатирована подобная

зависимость оптических плотностей от количества освещения. Так, например, в одном опыте по методу Оллендорфа и Родиуса [1] из золя бромистого серебра, путем осаждения его на стеклянные пластинки, изготавливались несенсибилизированные слои без связующей среды, которые хранились 6 мес. на воздухе, в вакууме и атмосфере чистого и сухого азота. Результаты опыта приведены на рис. 4. Опыт показывает, что действие вакуума и азота при старении проявляется различно в зависимости от экспозиции. Действительно, при большой экспозиции ($\lg H = 2,25$) оптическая плотность слоев, хранившихся в вакууме и в атмосфере азота,

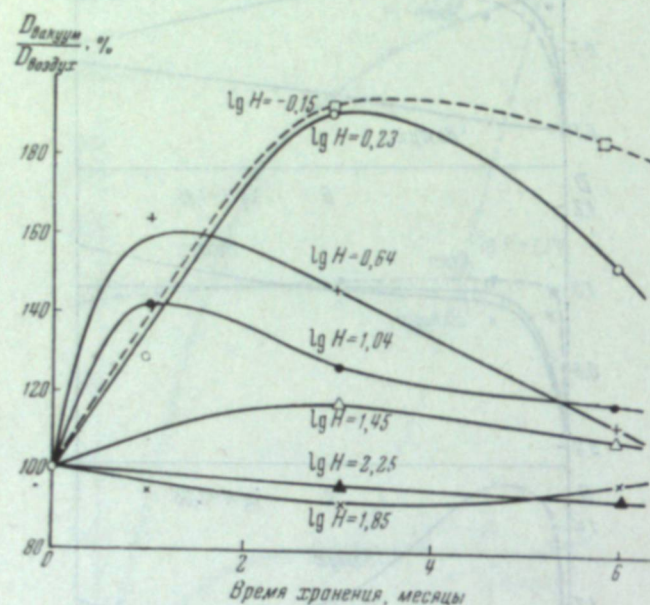


Рис. 5. Зависимость относительного изменения плотности при хранении несенсибилизированных слоев в вакууме и в воздухе при различных количествах освещения.

оказывается ниже плотности слоев, хранившихся на воздухе (рис. 4, А). При меньшей экспозиции ($\lg H = 1,85$) при хранении в различных условиях плотности одинаковы (рис. 4, Б).

При дальнейшем уменьшении экспозиции старение в атмосфере вакуума и азота выражается в приросте плотностей по сравнению с приростом, получаемым при хранении на воздухе. При наименьшей экспозиции ($\lg H = 0,64$) при хранении в вакууме и азоте наблюдается относительно больший прирост плотностей по сравнению с приростом плотностей при хранении на воздухе (рис. 4, Б). Эти соотношения с большей наглядностью показаны на рис. 5, где по оси ординат даны величины отношения: $\frac{\text{плотности в вакууме}}{\text{плотности на воздухе}}$ в процентах для каждой данной экспозиции. Кривые показывают, что при больших экспозициях ($\lg H = 2,25$ и $1,85$) вакуум действует даже слегка десенсибилизирующе, а при уменьшении экспозиции ($\lg H = 1,45$ до $\lg H = -0,15$) результаты хранения выражаются во все большем приросте плотностей изображения, т. е. при этом проявляется сенсibiliзирующее действие вакуума.

Был поставлен опыт для изучения влияния на старение интенсивности освещения при постоянной экспозиции. Опыт проводился с несенсиби-

лизированными слоями без связующей среды. Образцы хранились на воздухе и периодически испытывались в процессе старения. В одном случае экспонирование производилось светом обычной сенситометрической лампы, в течение 5 мин., а в другом — светом импульсной лампы большей

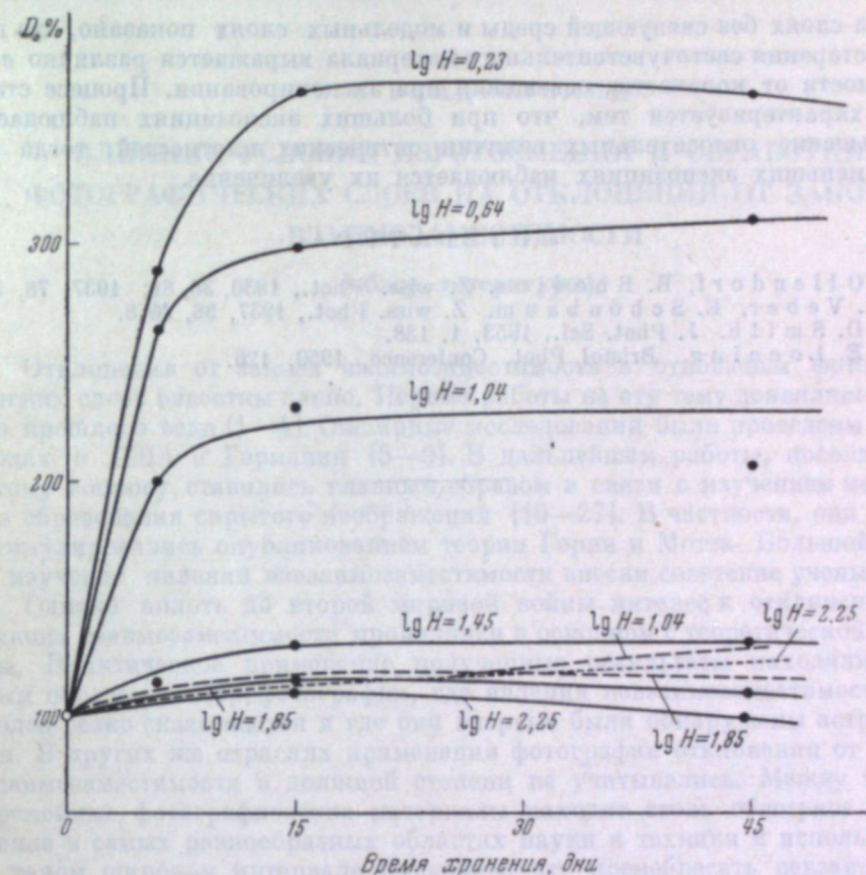


Рис. 6. Зависимость старения от количества освещения при различных условиях освещения:

— лампа-вспышка (выдержка 10 сек.), — сенситометрическая лампа (выдержка 5 мин.)

мощности в течение 10^{-5} сек. В обоих случаях экспозиция составляла 300 люкс/сек. Результаты опыта приведены на рис. 6, в котором величины оптических плотностей при хранении даны в процентах по отношению к исходным. Опыт показал, что в случае освещения сенситометрической лампой при старении наблюдается относительный прирост плотностей, неодинаковый для различных количеств освещения. Прирост плотностей с уменьшением количества освещения оказывается в случае импульсной лампы очень высоким.

На основании приведенных опытов можно сделать заключение, что действие кислорода и действие избыточного количества бромидов при старении являются сопряженными, причем десенсибилизирующее действие кислорода наиболее сильно проявляется на светочувствительных слоях с низкими pVg эмульсии и является наименьшими или отсутствует

в случае слоев с высокими pVg эмульсии. В первом случае соответственно оптические плотности менее зависят, а во втором более зависят от интенсивности света при экспонировании.

Выводы

На слоях без связующей среды и модельных слоях показано, что процесс старения светочувствительного материала выражается различно в зависимости от количества освещения при экспонировании. Процесс старения характеризуется тем, что при больших экспозициях наблюдается уменьшение относительных величин оптических плотностей, тогда как при меньших экспозициях наблюдается их увеличение.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Ollendorf, R. Rhodius. Z. wiss. Phot., 1936, 36, 81; 1937, 78, 344; K. Veber, E. Schönbaum. Z. wiss. Phot., 1937, 36, № 8.
2. T. D. Smith. J. Phot. Sci., 1953, 1, 138.
3. E. E. Loening. Bristol Phot. Conference, 1950, 126.

К. В. ВЕНДРОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ

(обзор литературы)

Отклонения от закона взаимозаменяемости в отношении фотографических слоев известны давно. Первые работы на эту тему появились в конце прошлого века [1—4]. Обширные исследования были проведены в 20-х годах в США и Германии [5—9]. В дальнейшем работы, посвященные этому вопросу, ставились главным образом в связи с изучением механизма образования скрытого изображения [10—27]. В частности, они сильно стимулировались опубликованием теории Герни и Мотта. Большой вклад в изучение явлений не взаимозаменяемости внесли советские ученые [28].

Однако вплоть до второй мировой войны интерес к отклонениям от закона взаимозаменяемости проявлялся в основном с теоретической стороны. Практическое применение полученные результаты находили главным образом в астрофотографии, где явления не взаимозаменяемости наиболее резко сказываются и где они впервые были обнаружены астрономами. В других же отраслях применения фотографии отклонения от закона взаимозаменяемости в должной степени не учитывались. Между тем современные фотографические материалы находят столь обширное применение в самых разнообразных областях науки и техники и используются в таком широком интервале выдержек, что пренебрегать не взаимозаменяемостью стало невозможным. Поэтому явления, связанные с отклонениями фотографических слоев от закона взаимозаменяемости, за последние годы стали все больше привлекать внимание исследователей. Появились работы, посвященные отклонениям от закона взаимозаменяемости у фотографических слоев, используемых в кинематографии [29], скоростной киносъемке [30—32], астрономии [33—34], полиграфии [35, 36], в цветной фотографии [37, 38]. Не взаимозаменяемость становится почти такой же важной характеристикой, как и обычные сенситометрические характеристики, данные о ней помещаются в сенситометрические справочники [39]. Недавно в США опубликован проект стандарта ASA PH2-14/16, предусматривающего определение для фотографических материалов специальных коэффициентов, учитывающих отклонения от взаимозаменяемости при высоких и низких освещенностях во время экспонирования. В настоящей статье дается обзор работы, посвященный отклонениям от взаимозаменяемости. Не имея возможности останавливаться здесь на механизме образования скрытого изображения и причинах не взаимозаменяемости, мы отсылаем по этому вопросу к обзорам П. В. Мейкляра [40] и А. Л. Каргужанского [41].

1. Влияние условий изготовления фотографических слоев на отклонения от закона взаимозаместимости

Отклонения от закона взаимозаместимости присущи не только обычным галоидосеребряным слоям на основе желатины, но наблюдались также у хлороцитратных бумаг с видимым почернением [42], мокроколлоидных слоев [43] и даже у бромистого серебра, свободного от коллоида [44]. Естественно, однако, что подавляющее число работ посвящено бромосеребряным негативным фотографическим материалам.

Еще в 1933 г. К. В. Чибисов с сотрудниками показал, что при синтезе фотографической эмульсии с использованием активной желатины отклонения от закона взаимозаместимости при низких освещенностях в заметной степени уменьшаются при увеличении времени второго созревания [45]. Однако это уменьшение не настолько велико, чтобы можно было говорить о полном устранении отклонений от взаимозаместимости при низких освещенностях путем увеличения времени второго созревания. Аналогичные результаты были получены де Лангом [46] и Мейкларом [22].

Поиски оптимальных, с точки зрения интересующей нас задачи, условий проведения основных стадий изготовления фотографической эмульсии возобновились лишь два десятилетия спустя.

Известно, что отклонения от закона взаимозаместимости при низких освещенностях наблюдаются в основном для внутреннего скрытого изображения, а отклонения при высоких освещенностях — для поверхностного скрытого изображения [16] (рис. 2). Бильцем [47] была подтверждена большая степень невязанности при низких освещенностях для внутреннего скрытого изображения, особенно у химически несенсибилизированных эмульсий. Оптимальное время экспонирования у таких эмульсий не было достигнуто даже при выдержке $2 \cdot 10^{-6}$ сек.

Во многих последующих работах исследовалась зависимость эффективности образования поверхностного и внутреннего скрытого изображения от природы химической сенсibilизации. Лоу, Джонс и Робертс [48] в своей работе использовали эмульсии, изготовленные на инертной желатине или поливинилом спирте. Перед вторым созреванием к эмульсии добавлялись хлористое олово в качестве восстановительного сенсibilизатора или сернистый сенсibilизатор (какой именно, не указано). Было найдено, что сернистая сенсibilизация сильно увеличивает эффективность образования поверхностного скрытого изображения и в незначительной степени влияет на внутреннее скрытое изображение. Восстановительная сенсibilизация способствует большей эффективности образования как поверхностного, так и внутреннего скрытого изображения.

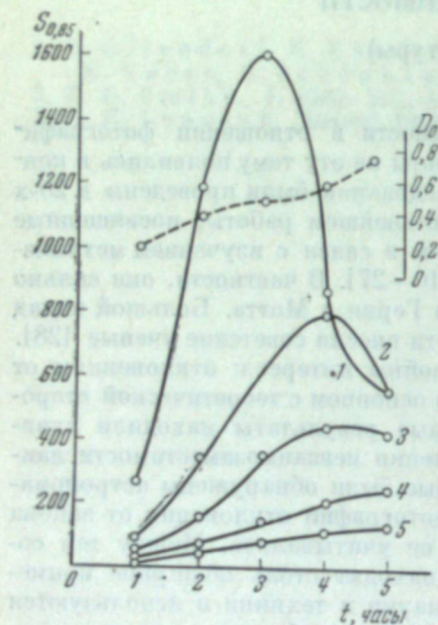


Рис. 1. Кинетика второго созревания эмульсий при определении светочувствительности по различным выдержкам:

1 — 1/20 сек.; 2 — 10 сек.; 3 — 90 сек.; 4 — 12,5 мин.; 5 — 50 мин.
(Мейклар, Шварц, Харитонов)

Исследование зависимости отклонений от закона взаимозаместимости при выдержках от 1 до 256 сек. для подбромистой эмульсии (2,4 мол % AgJ), приготовленной по методу, использованному в работе [48], привело Бильца [49] к такому же результату, показав, что восстановительная сенсibilизация значительно уменьшает невязанность как для поверхностного, так и для внутреннего скрытого изображения, а сернистая сенсibilизация сказывается только на отклонениях от закона взаимозаместимости для поверхностного скрытого изображения.

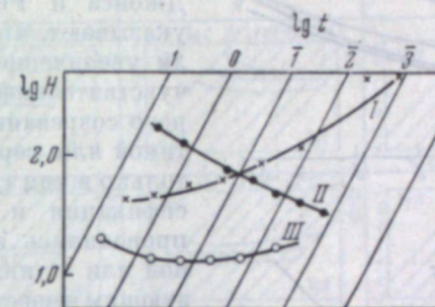


Рис. 2. Изопаки для фотографического слоя, проявленного I — в поверхностном проявителе, II — в глубинном проявителе, III — в обычном проявителе (Берг, Мерридж и Стивенс).

К этим работам примыкает также работа Ото и Совенье [50], изучавших зависимость роста светочувствительности во время второго созревания от природы химической сенсibilизации. Для этого эмульсификация и первое созревание проводились на инертной желатине, но перед вторым созреванием добавлялась или активная желатина, почти не содержащая восстанавливающих примесей (содержание серы до $3 \cdot 10^{-3}$ %), или хлористое олово. Ото и Совенье обнаружили, что химическое созревание сильно повышает светочувствительность при экспонировании в условиях низкой освещенности и в значительно меньшей степени при экспонировании в условиях высокой освещенности. Придя, в основном, к тем же выводам, что и авторы работы [48], они не нашли, однако, что химическая сенсibilизация может повысить эффективность образования внутреннего скрытого изображения.

Недавно Ото и Совенье, исходя из результатов своей предыдущей работы [50], опубликовали исследование, непосредственно затрагивающее вопрос о влиянии условий второго созревания на отклонения от закона взаимозаместимости [51]. Эмульсии готовились на инертной желатине. Достаточная инертность ее подтверждалась тем, что второе созревание в течение 8—10 час. при 50—60° давало лишь слабое повышение светочувствительности без заметного роста вуали. В качестве химических сенсibilизаторов перед вторым созреванием вводились активная желатина, тиосульфат натрия, иминоаминотилсульфиновая кислота (восстановительный сенсibilизатор), хлористое олово, AuCl_4H и $\text{Au}(\text{CNS})_2\text{K}$, — раствор хлористого золота в присутствии избытка роданистого калия. Исследователи обнаружили снижение отклонений от закона взаимозаместимости при низких освещенностях для поверхностного изображения. При этом действие сернистой и восстановительной сенсibilизации аддитивно, т. е. при одновременном их применении эффект оказывается значительно большим, чем при использовании только одной из

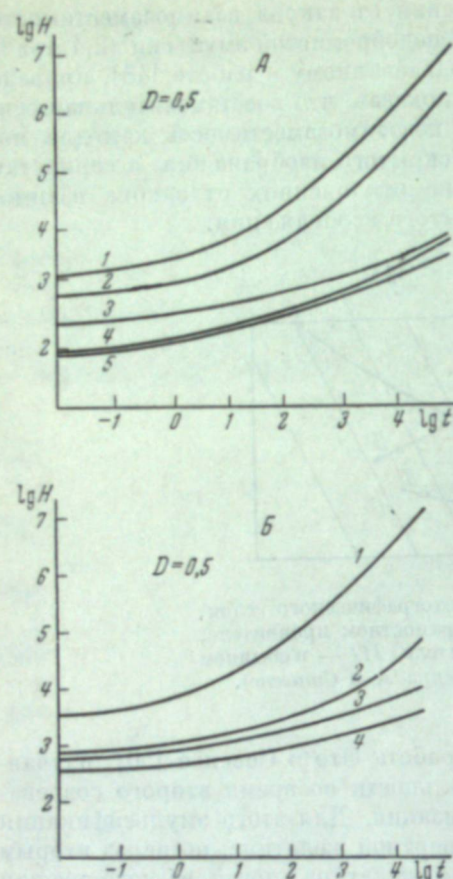


Рис. 3. Зависимость формы изопаки от условий второго созревания:

А. 1 — эмульсия на инертной желатине, не подвергавшаяся второму созреванию; 2 — та же эмульсия после созревания в течение 3 час. при 60°; 3 — та же эмульсия, сенсibilизированная введением перед вторым созреванием 1%-ного раствора иминоаминометилсульфиновой кислоты 0,3 мл на 50 г AgBr; созревание в течение 3 час. при 60°; 4 — та же эмульсия, сенсibilизированная введением перед вторым созреванием хлористого золота, 30 мл раствора, содержащего 0,06% золота на 50 г AgBr; созревание в течение 4 час. при 60°; 5 — та же эмульсия, сенсibilизированная введением перед вторым созреванием роданистого золота, 30 мл раствора, содержащего 0,06% золота на 50 г AgBr; созревание в течение 3 час. 30 мин. при 60°. Б. 1 — эмульсия на инертной желатине, не подвергавшаяся второму созреванию; 2 — та же эмульсия, сенсibilизированная введением перед вторым созреванием 3 мл 0,1%-ного раствора тиосульфата натрия на 50 г AgBr; созревание в течение 2 час. 15 мин. при 50°; 3 — та же эмульсия, сенсibilизированная введением перед вторым созреванием 0,3 мл 1%-ного раствора иминоаминометилсульфиновой кислоты на 50 г AgBr; созревание в течение 1 часа при 50° (Ото и Совенье).

них. Весьма интересен результат, показывающий, что сенсibilизация солями золота уменьшает невязанозаместимость при низких освещенностях. Эффективным оказалось суммарное действие сернистой и золотой сенсibilизации (рис. 3). Относительно работы Лоу, Джонса и Робертса [48] авторы указывают, что их опыты показали увеличение внутренней светочувствительности в результате второго созревания с активной желатиной или сернистыми добавками только в том случае, если эмульсификация и первое созревание проводились с инертной желатиной или с иным неактивным связующим веществом. Если же эмульсия была приготовлена на активной желатине, то второе созревание приводило к уменьшению внутренней светочувствительности.

Весьма обширные исследования, посвященные влиянию условий приготовления фотографических эмульсий на их сенситометрические свойства в большом интервале выдержек, выполнены за последние годы Эггертом с сотрудниками на специально сконструированной аппаратуре. Результаты работ опубликованы в ряде сообщений [52—57]. Исследовалось влияние на отклонения от закона взаимозаместимости в интервале выдержек от 630 сек. до $6,3 \cdot 10^{-5}$ сек. почти всех основных факторов в изготовлении фотографической эмульсии: содержания иодистого серебра, способа изготовления эмульсии (аммиачный и нейтральный), скорости смешения растворов при эмульсификации, длительности физического созревания, сернистой и восстановительной сенсibilизации и ее продолжительности, введения тормозителей созревания. Исследование проводилось как для обычного проявления, так и для поверхностного и внутреннего; в некоторых случаях применялось физическое прояв-

ление. Полученный очень обширный экспериментальный материал авторы предполагают подвергнуть всесторонней статистической обработке. Однако некоторые выводы ими уже сделаны.

В согласии со всеми своими предшественниками, Эггерт с сотрудниками нашел, что химическая сенсibilизация с активной желатиной или с инертной с добавкой тиосульфата натрия в качестве химического сенсibilизатора, приводит к уменьшению невязанозаместимости при низких

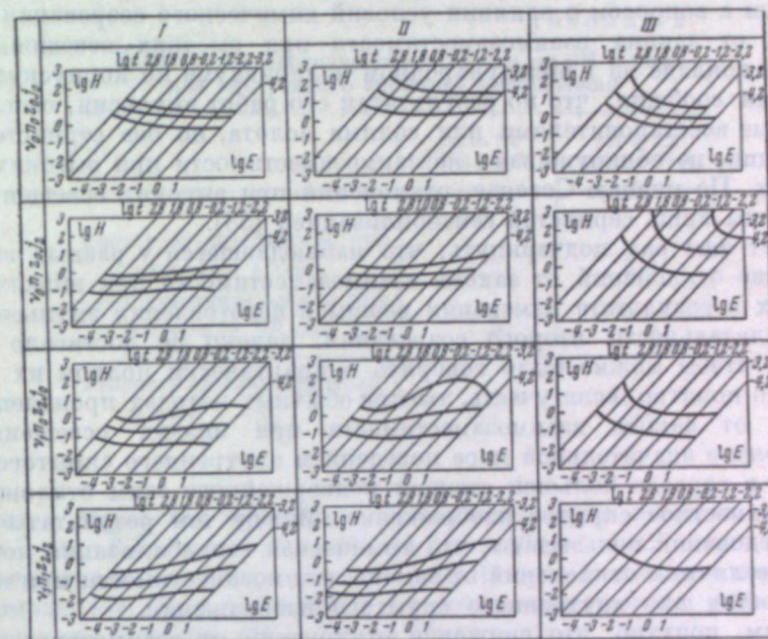


Рис. 4. Влияние условий изготовления аммиачной эмульсии на отклонения от закона взаимозаместимости.

I — обычное проявление; II — проявление в поверхностном проявителе; III — проявление в глубинном проявителе.

Условные обозначения: v_1 — длительность физического созревания 30 мин.; v_2 — длительность физического созревания 0 мин.; n_2 — без химического созревания; n_1 — химическое созревание до максимально достижимого значения светочувствительности; Z — длительность смешения растворов при эмульсификации: Z_0 — 0 мин., Z_1 — 2 мин., Z_2 — 30 мин.; J — содержание иодистого серебра в мол.%, J_0 — 0%, J_2 — 2% (Эггерт).

освещенностях, если в дальнейшем фотографический материал подвергается обычному или поверхностному проявлению, особенно для больших оптических плотностей. Проведение химического созревания с инертной желатиной дало, как и следовало ожидать, такие же результаты, как и на химически несенсibilизированных слоях. Введение в эмульсию между промывкой и вторым созреванием тормозителя созревания 5-метил-7-гидрокси-1,3,4-триазиоиндолина в количестве 120 г на 100 кг эмульсии уменьшает эффективность, с которой химическая сенсibilизация снижает отклонения от закона взаимозаместимости при низких освещенностях. Как уже говорилось, авторами еще не опубликован подробный анализ полученных данных. На основании опубликованных графиков (рис. 4) можно полагать, что у эмульсий, изготовленных аммиачным способом, невязанозаместимость выражена слабее, чем у эмульсий, изготовленных

нейтральным способом, если созревание доведено до максимального достижимого значения светочувствительности. Скорость смещения растворов при эмульсификации и физическое созревание, по-видимому, почти не влияют на отклонения от взаимозаменяемости при низких освещенностях. Трудно сделать достаточно определенные выводы о влиянии примеси AgI к эмульсии. Относительно влияния исследованных факторов на отклонения при высоких освещенностях опубликованные данные не позволяют сделать определенных выводов и требуют дальнейшей обработки.

В связи с вопросом о влиянии условий химического созревания на отклонения от закона взаимозаменяемости при высоких освещенностях, Совенье в докладе на I Международном коллоквиуме по корпускулярной фотографии сообщил, что по результатам его работ эмульсии, сенсibilизированные восстановителями или солями золота, но без сернистой сенсibilизации, не обнаруживают невязанности при высоких освещенностях. По мнению Совенье, отклонения при высоких освещенностях обусловлены лишь сернистой сенсibilизацией [58].

Следует еще раз подчеркнуть, что наблюдавшееся у разных авторов уменьшение отклонений от закона взаимозаменяемости при низких освещенностях в результате изменения режимов изготовления эмульсий, например длительности второго созревания, далеко не достигало таких значений, чтобы можно было говорить о практически полном их устранении. Это понятно, если учесть, что при обычных методах проявления отклонения от закона взаимозаменяемости при низких освещенностях обусловлены в значительной мере поведением внутреннего скрытого изображения, в гораздо большей степени подверженного этим отклонениям, чем поверхностное скрытое изображение. Между тем результаты почти всех исследований показывают, что химическая сенсibilизация почти не изменяет величины отклонений от закона взаимозаменяемости при низких освещенностях для внутреннего скрытого изображения.

Отметим попутно, что снижение отклонений от взаимозаменяемости при низких освещенностях для поверхностного скрытого изображения путем химической сенсibilизации и слабое ее действие на глубинное скрытое изображение отмечалось также на крупных монокристаллах бромистого серебра Митчеллом с сотрудниками [59]. На отклонения от взаимозаменяемости существенно влияют также pH и pAg эмульсии.

Свенсон и др. [60] исследовали влияние этих факторов для иодобромистой эмульсии (1,7 мол. % AgI), приготовленной аммиачным способом без добавления оптических сенсibilизаторов и противувалирующих веществ. Светочувствительность оценивалась по оптической плотности 0,1

Таблица 1

Зависимость разности светочувствительностей при постоянной экспозиции для выдержек 1 и 1000 сек. от pH и pAg

pAg	pH			
	5,3	6,0	6,7	7,4
8,7	1,6	1,5	1,2	0,7
9,3	1,8	1,8	1,4	1,2
9,9	2,2	1,8	1,7	1,4
10,5	2,6	2,2	1,7	1,8

над вуалью и выражалась по особой системе, при которой увеличение числа светочувствительности на единицу соответствует увеличению светочувствительности вдвое. Как показывают результаты опытов, при повышении pH и понижении pAg эмульсии уменьшаются отклонения от взаимозаменяемости при низких освещенностях (см. табл. 1). Однако изменение концентрации ионов водорода и серебра не сказывается на степени невязанности при низких освещенностях для внутреннего скрытого изображения (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость светочувствительности от pH и pAg для внутреннего скрытого изображения

	$\text{pH} = 7,4$ $\text{pAg} = 8,7$	$\text{pH} = 5,3$ $\text{pAg} = 10,5$
Светочувствительность при выдержке 1 сек. . . .	4,2	3,0
Светочувствительность при выдержке 10^3 сек. . .	1,5	0,5
Разность светочувствительностей	2,7	2,5

Введение в эмульсию некоторых антиувалирующих веществ, например 5-метил-7-окси-2,3,4-триазинолидина, увеличивает отклонения при низких освещенностях за счет снижения pAg путем образования нерастворимых комплексов. Для отклонений от взаимозаменяемости при высоких освещенностях влияния pH и pAg не обнаружено.

В этой же работе исследовалась зависимость регрессии скрытого изображения в процессе хранения экспонированного материала от pH и pAg . Было найдено, что как и отклонения от взаимозаменяемости при низких освещенностях, регрессия увеличивается с увеличением pAg и уменьшением pH . Связь между невязанностью при низких освещенностях и регрессией скрытого изображения отмечалась и другими авторами [61, 62].

Примесь к микрокристаллам бромистого серебра в эмульсии других галогеносеребряных солей должна, с точки зрения теории Герни и Мотта, изменять форму изопакки в области высоких освещенностей вследствие изменения ионной проводимости. Действительно, А. Л. Картужанским [27] было показано, что введение хлористого серебра в эмульсию вызывает сдвиг плато изопакки в сторону более длительных выдержек. Подобное же явление, но со сдвигом плато в сторону более коротких выдержек, должно было бы наблюдаться при введении иодистого серебра. Тем не менее экспериментальная проверка не подтвердила этого предположения [63]. Однако А. Л. Картужанским наблюдалось увеличение отклонений от взаимозаменяемости при высоких освещенностях в результате введения в эмульсию иодистого серебра [64].

Фуизава и Мизуки отметили при введении перед вторым созреванием в бромосеребряную эмульсию до 10—15 мол. % иодистого калия общий сдвиг изопакки в сторону более высоких освещенностей [65]. Этими же авторами проводились опыты с введением во время эмульсификации

в безаммиачную эмульсию с содержанием AgJ 2,5% мол. солей двухвалентных свинца и кадмия. Приведенные в публикации изоопак показывают, что введение этих солей приводит к перемещению изоопак в сторону высоких освещенностей [66].

В работе Ларсона и др. [67] исследовалось влияние ионов Pb^{++} , введенных во время эмульсификации, на свойства безаммиачных радиграфических слоев. Из приведенных изоопак можно видеть, что введение двухвалентного иона свинца во время эмульсификации заметно уменьшает отклонения от закона взаимозаменяемости при низких освещенностях. Однако использовавшаяся эмульсия, в отличие от исследованной в работе [66], не содержала иодистого серебра.

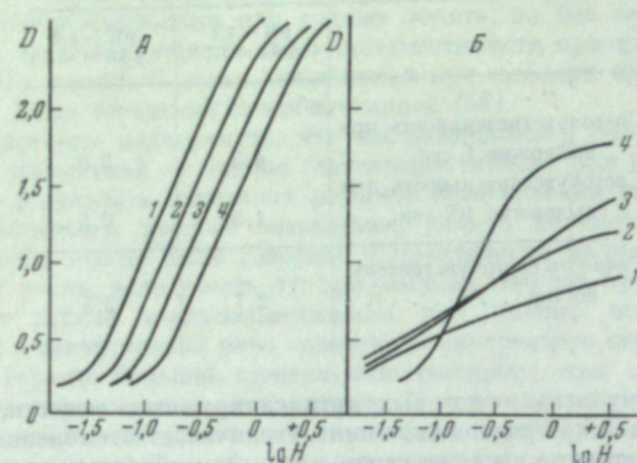


Рис. 5. Характеристические кривые фотографической эмульсии, сенситизированной:

А — тиосульфатом натрия и Б — гидразинсульфатом. Выдержки: 1 — 0,05 сек.; 2 — 10 сек.; 3 — 90 сек.; 4 — 750 сек. (Мошковский).

К весьма интересным результатам привели Ю. Ш. Мошковского [68] опыты с введением в качестве химического сенситизатора гидразинсульфата. Результаты опытов показали снижение невязности при низких освещенностях, сопровождающееся значительным ростом коэффициента контрастности при больших временах экспонирования (рис. 5).

Оптические сенситизаторы, оказывающие заметное влияние на отклонения от закона взаимозаменяемости при высоких освещенностях, практически не сказываются на отклонениях при низких освещенностях [64]. Можно отметить также, что у оптически сенситизированных материалов наблюдались отклонения от взаимозаменяемости при выдержках гораздо более коротких, чем время выдержки, соответствующее началу плато изоопак [69]. Однако это явление не связано с образованием скрытого изображения в эмульсионных микрокристаллах, так как наблюдается только в области оптически сенситизированной чувствительности и обусловлено, вероятно, потерями в слое сенситизатора.

Как можно видеть из изложенного выше, отклонениям от закона взаимозаменяемости при низких освещенностях посвящено гораздо больше внимания исследователей, чем отклонениям при высоких освещенностях. Это можно объяснить тем, что после работ Джеймса, Ванслова и

Кирка [70], обнаруживших способность солей золота при введении в эмульсию резко снижать отклонения от взаимозаменяемости при высоких освещенностях, этот метод нашел, по-видимому, широкое применение в синтезе фотографических эмульсий. Большинство приводимых в литературе данных свидетельствует о том, что у современных высокочувствительных негативных слоев почти отсутствуют отклонения при высоких освещенностях [30—32]. Для слоев, предназначенных для экспонирования в условиях низкой освещенности, достаточно полного решения задачи об устранении отклонений от закона взаимозаменяемости пока нет. Однако отдельные зарубежные фирмы, по-видимому, частично решают эту задачу. Некоторые зарубежные пластинки для астрофотографии имеют весьма пологие изоопак со значительным сдвигом изоопак в сторону длительных выдержек [33].

2. Проявление фотографических слоев и отклонения от закона взаимозаменяемости

На изменение показателя Шварцшильда с изменением времени проявления указывал Вернер [71]. Это явление стало возможным объяснить после того, как Крон [72] обнаружил, что оптимум изоопак сдвигается с

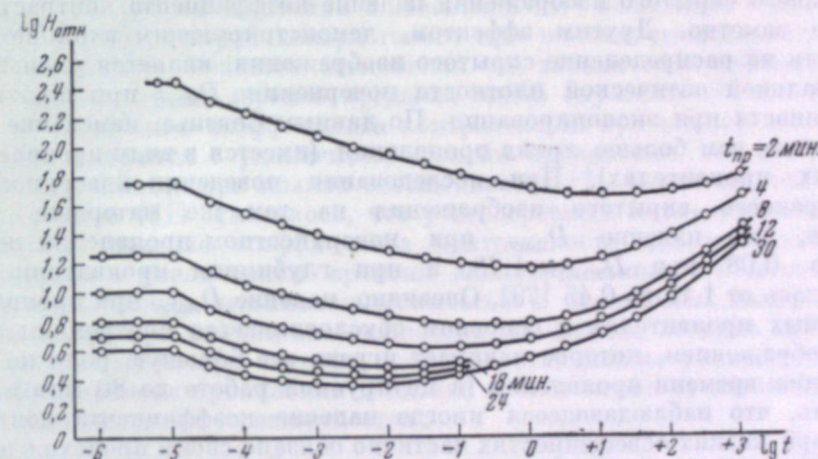


Рис. 6. Зависимость формы изоопак от продолжительности проявления (Картужанский).

увеличением времени проявления в область высоких освещенностей. Иногда это явление называют эффектом Крона. Этот сдвиг был подтвержден работами Джонса [8], но им же было отмечено, что форма изоопак в области низких освещенностей очень незначительно изменяется с увеличением времени проявления. Эти выводы были подтверждены и более поздними исследованиями [73, 41]. Таким образом, чем больше время проявления, тем больше отклонения от закона взаимозаменяемости при низких освещенностях и тем меньше отклонения при высоких освещенностях; положение области выполнения закона взаимозаменяемости при высоких освещенностях (плато изоопак) не изменяется [41] (рис. 6).

Условия экспонирования существенно влияют на сам процесс проявления. Мы имеем в виду эффект, иногда называемый в литературе эффектом Кабани—Гофмана [74]. Он заключается в том, что проявление изображения, полученного при низких освещенностях, идет быстрее, чем проявление изображения, полученного при высоких освещенностях, хотя

при проявлении до максимального значения коэффициента контрастности могут быть достигнуты равные оптические плотности [75]. Это явление иногда рассматривается, как частный случай эффекта Крона [76].

Разные размеры центров скрытого изображения, образующихся при разных освещенностях, хорошо объясняют влияние условий экспонирования на процесс проявления. При высоких освещенностях образуется большое количество мелких центров и субцентров, а при низких — небольшое количество крупных центров [77, 78]. Недостаточно активное возбуждение проявления мелкими центрами, по-видимому, и является причиной эффекта Кабани — Гофмана [77]. Эффект Крона — результат того, что мелкие центры, не участвующие вначале в процессе проявления, с течением времени вступают в действие, что приводит к уменьшению невязанности при высоких освещенностях [20].

Говоря о влиянии проявления на отклонения от закона взаимозаменяемости, следует иметь в виду, что распределение скрытого изображения в эмульсионных микрокристаллах меняется с изменением освещенности. Из кривых, приведенных в работе Эггерта и Окамото, можно видеть, что коэффициент контрастности несущественно меняется с понижением освещенности для поверхностного скрытого изображения, в то время как для внутреннего скрытого изображения падение коэффициента контрастности хорошо заметно. Другим эффектом, демонстрирующим влияние освещенности на распределение скрытого изображения, является уменьшение максимальной оптической плотности почернения $D_{\text{макс}}$ при понижении освещенности при экспонировании. По данным Совенья, изменение $D_{\text{макс}}$ тем больше, чем больше время проявления (имеется в виду проявление в обычных проявителях). При исследовании поведения поверхностного и внутреннего скрытого изображения на том же материале было найдено, что падение $D_{\text{макс}}$ при поверхностном проявлении не превышало 0,08 при $D_{\text{макс}} = 1,78$, а при глубинном проявлении $D_{\text{макс}}$ изменялась от 1,15 до 0,45 [79]. Очевидно, падение $D_{\text{макс}}$ при проявлении в обычных проявителях в основном обуславливается внутренним скрытым изображением, которое начинает играть все большую роль по мере удлинения времени проявления (в цитируемой работе до 80 мин.). Надо полагать, что наблюдающееся иногда падение коэффициента контрастности при низких освещенностях частично обязано своим происхождением указанному явлению.

С изменением распределения скрытого изображения связан, по-видимому, тот факт, что для внутреннего скрытого изображения наблюдается «обратный эффект Кабани — Гофмана», т.е. изображение, полученное при низких освещенностях, проявляется медленнее, чем при высоких освещенностях [56].

Влияние проявляющегося вещества в проявителе на отклонения от закона взаимозаменяемости незначительно [8]. При проявлении фотографических материалов в различных по составу проявителях (например, в проявителе Чибисова и Агфа-12) полученные изоопики мало отличаются друг от друга, если проявление велось до одного и того же значения коэффициента контрастности [25].

Степень отклонений от взаимозаменяемости при низких освещенностях зависит от содержания в проявителе некоторых тормозителей проявления. В работе Ларсона и Левина [80] указывается, что введение в проявитель 6-нитробензимидазола, 1-фенил-5-меркаптотетразола и тормозителей группы 2-меркаптооксазолина в заметной степени уменьшало невязанность при низких освещенностях за счет снижения светочувствительности при средних временах экспонирования и сохранением на

прежнем уровне светочувствительности при длительных выдержках. Тайама [81], также использовавший 6-нитробензимидазол в своей работе, нашел, однако, что введение 6-нитробензимидазола увеличивает невязанность при низких освещенностях.

На отклонения от взаимозаменяемости при низких освещенностях влияет, по-видимому, введение в проявитель гидразина. Тайама, исследовавший в цитированной работе также действие гидразинсульфата, обнаружил, помимо обычно наблюдающегося повышения светочувствительности, существенное снижение невязанности при низких освещенностях.

Нужно упомянуть также о том, что не вполне решенным остается вопрос о колебаниях коэффициента контрастности в связи с изменением уровня освещенности при экспонировании. Не вызывает сомнения факт падения коэффициента контрастности при коротких выдержках [82—84]. При длительных выдержках различными исследователями наблюдалось как постоянство коэффициента контрастности, так и его уменьшение, а в отдельных случаях даже увеличение [5, 33, 35, 56, 85]. Падение коэффициента контрастности при экспонировании в условиях низкой освещенности отмечалось и у однослойного препарата [86]. Результаты экспериментальной работы Тривелли и Ловленда [87] позволяют считать, что колебания коэффициента контрастности при низких освещенностях обусловлены разной степенью отклонений от закона взаимозаменяемости для отдельных групп зерен в пределах одной эмульсии. За это говорит и то, что колебания коэффициента контрастности при низких освещенностях увеличиваются с удлинением времени проявления, так же как невязанность при низких освещенностях [7]. В упомянутой работе Ото и Совенья [51] отмечалось, что у незрелых эмульсий наблюдается заметное падение коэффициента контрастности для поверхностного изображения с увеличением времени экспонирования, что также указывает на связь между невязанностью и изменением коэффициента контрастности при низких освещенностях. Напротив, падение коэффициента контрастности при высоких освещенностях можно уменьшить путем удлинения времени проявления [88], как и отклонения от взаимозаменяемости при высоких освещенностях.

3. Влияние гиперсенсibilизации и латенсификации на отклонения от закона взаимозаменяемости

Под термином гиперсенсibilизация обычно подразумевается обработка фотографических слоев теми или иными способами перед экспонированием с целью повышения их светочувствительности. Применение для той же цели обработки фотографического слоя после экспонирования называют латенсификацией. Следует иметь в виду, что под словом гиперсенсibilизация часто обозначают повышение только оптически сенсibilизированной светочувствительности. Однако в настоящем обзоре мы будем использовать этот термин только в том значении, которое указано выше, так как нас в данном случае интересует, в первую очередь, область собственной светочувствительности фотографических слоев.

В литературе опубликовано сравнительно немного данных о влиянии химических методов гиперсенсibilизации на отклонения от закона взаимозаменяемости. Наиболее ранним можно считать сообщение Боуена и Уайза [89], обнаруживших заметное снижение невязанности при низких освещенностях при обычной гиперсенсibilизации аммиаком. Позже Боуеном и Кларком [90] была поставлена работа, в результате которой было обнаружено уменьшение невязанности для низких

освещенностей при гиперсенситализации бурой ртутью и другими способами.

В работе К. В. Вендровского и В. И. Шеберстова [91] было найдено,

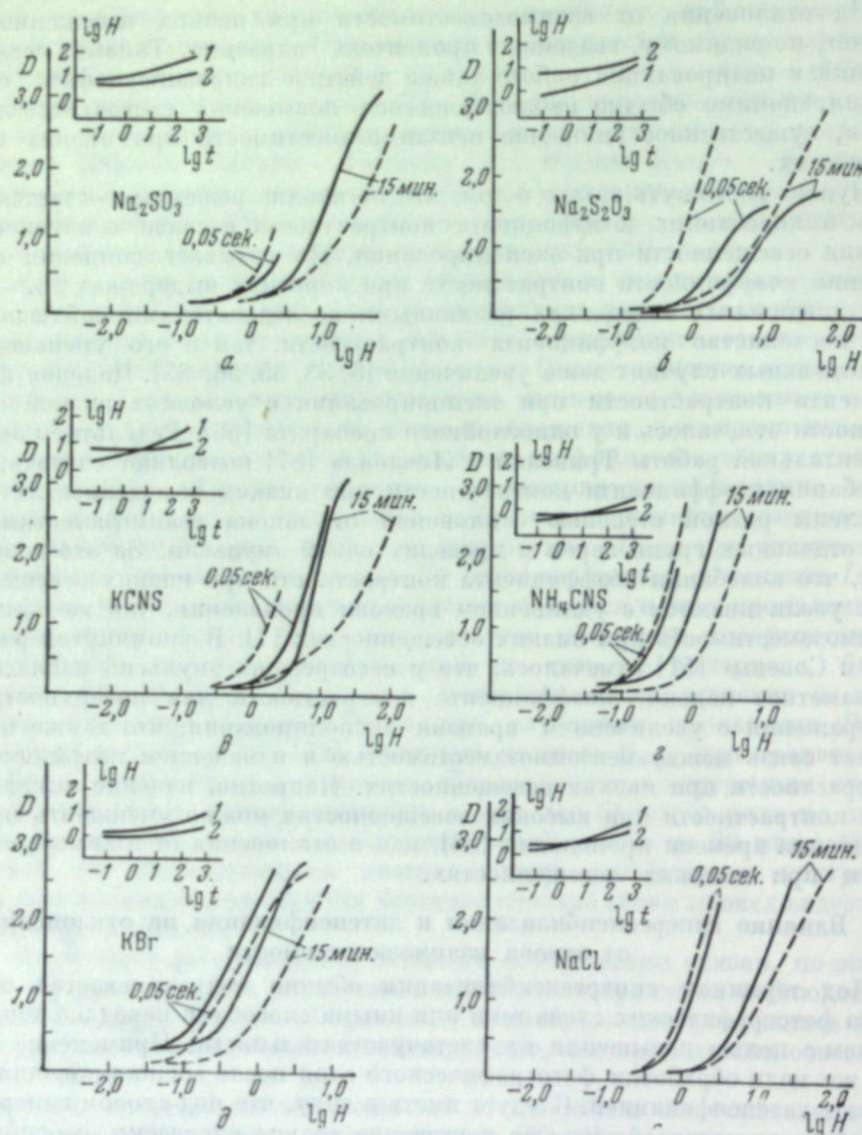


Рис. 7. Характеристические кривые (при выдержках 0,05 сек. и 15 мин.) и изоопак гиперсенситализированных и негиперсенситализированных пленок ФТ.

Пунктирные линии соответствуют негиперсенситализированным, сплошные — гиперсенситализированным пленкам. Изоопак построены для оптической плотности 1,5: 1 — негиперсенситализированная пленка; 2 — гиперсенситализированная тем или иным раствором: а — Na_2SO_3 0,8 М, пленка ФТ-30; б — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,04 М, ФТ-30; в — KCNS 0,05 М, ФТ-30; г — NH_4CNS 0,066 М, ФТ-31; д — KBr 1 М, ФТ-10; е — NaCl 1 М, ФТ-30 (Вендровский и Шеберстов).

что снижение отклонений от закона взаимозаместимости при низких освещенностях может быть достигнуто как гиперсенситализацией аммиаком,

так и другими аминами, например пиридином и триэанолином. Было высказано предположение, что указанный эффект объясняется растворяющим и травящим действием аминов на эмульсионные микрокристаллы галогенидов серебра. В подтверждение этого мнения теми же авторами была проведена дальнейшая работа, в которой в качестве гиперсенситализаторов использовались и другие растворители галогенидов серебра: сульфит натрия, тиосульфат натрия, роданистый калий, роданистый аммоний, бромистый калий и хлористый натрий. Гиперсенситализация всеми испытанными веществами дала ощутимое снижение невязоместимости при низких освещенностях [92] (рис. 7).

Можно предположить, что отмечавшееся другими авторами гиперсенситализирующее действие ряда органических и неорганических веществ [93—96] также будет сказываться на отклонениях от закона взаимозаместимости.

В работе Томода [97] исследовалось гиперсенситализирующее действие воды, пиридина, азотнокислого серебра и вольфрамата серебра на оптически сенситализированные слои. При этом было отмечено, что у некоторых слоев, например гиперсенситализированных криптоцианином, наблюдалось повышение светочувствительности при низких освещенностях, что свидетельствует о снижении отклонений от взаимозаместимости.

Давно отмечалось также [98] уменьшение невязоместимости при низких освещенностях при обработке фотографических слоев перед экспонированием акцепторами брома (нитрит натрия, сульфит натрия). Указанный результат был подтвержден и позднейшими исследованиями [99, 100].

Сообщалось также, что десенситализация красителями перед экспонированием может существенно сказаться на форме изоопак. Например, десенситализация пинакриптолом зеленым, феносафранином, нитрокарбонамином сильно уменьшает отклонения от взаимозаместимости при высоких освещенностях. Одновременно увеличиваются отклонения при низких освещенностях, и изоопак в области, соответствующей низким освещенностям, приобретает характерную ступенчатую форму; указанное действие присуще, однако, не всем десенситализаторам. Оно не наблюдалось, например, при десенситализации феносафранином [101].

В гораздо большей степени, чем предварительной обработкой различными веществами, внимание исследователей и практиков фотографии было привлечено способами снижения отклонений от взаимозаместимости путем дополнительной засветки фотографических материалов до или после экспонирования.

Возможность повышения светочувствительности фотографического материала путем небольшой его дополнительной засветки до или после экспонирования известна очень давно. Этот метод применялся Беккерелем в дагеротипии еще в 1844 г. и Базеном для мокроколлоидных слоев в 1870 г. Дополнительная засветка с целью повышения светочувствительности упоминается в руководстве Эдера [102]. В 1898 г. Шеллен отметил отсутствие отклонений от взаимозаместимости у предварительно экспонированных пластинок. Широкую известность получили опыты Вейланда [103], показавшего, что на предварительно экспонированных слоях отклонения от взаимозаместимости или сильно снижаются или полностью устраняются. Это было первое систематическое исследование действия дополнительного экспонирования, поэтому имя исследователя часто связывают с указанным явлением.

Эффекты, аналогичные отмеченному выше, имеют место и на крупных монокристаллах. Наблюдения Леле [104], проведенные с кристаллами хлористого серебра, показали, что окрашивание в них возникает при низ-

ких температурах лишь в том случае, если предварительно кристалл был слегка освещен при комнатной температуре. Опыты Кларка и Митчелла [59] непосредственно показывают, что на крупных монокристаллах предварительная засветка значительно снижает отклонения от взаимозаместимости при низких освещенностях.

Из работ, посвященных уменьшению отклонений от взаимозаместимости и повышению светочувствительности путем дополнительной засветки, следует отметить работы Уэбба и Иванса [13], Мура [105], Бартона и Берга [106], Ото и Совенье [107], Фризера и Эггерса [108].

Всеми авторами отмечается значительное повышение светочувствительности в результате дополнительной засветки. Так, в опытах Мура светочувствительность по порогу почернения в результате латенсификации увеличивалась при основной выдержке $\frac{1}{30}$ сек в 2—4 раза. Максимальный эффект достигался при времени второй, дополнительной засветки, равном 30 мин., при этом оптическая плотность вуали, создаваемая дополнительным экспонированием, не превышала 0,2.

Важным свойством метода дополнительной засветки является то, что устранение отклонений от взаимозаместимости достигается только в том случае, если первая экспозиция сообщается слою при высокой освещенности, а вторая при низкой [105, 106, 108, 88, 109]. Обратный порядок может, в общем случае, дать только некоторое повышение светочувствительности [106].

Это не значит, что уровень освещенности при первой экспозиции должен лежать далеко в области отклонений от взаимозаместимости при высоких освещенностях. В опытах Уэбба и Иванса [13] первая экспозиция происходила при оптимальной освещенности, однако ими было достигнуто полное устранение отклонений от взаимозаместимости во время второй экспозиции при низкой освещенности.

Работа Ото и Совенье [107] показала малую зависимость эффекта второй экспозиции от величины первой выдержки. Эффект был весьма незначителен при первой выдержке от нескольких секунд до 0,1 сек., резко возрастал при уменьшении выдержки от 0,1 до 0,01 сек., а затем оставался постоянным во всем интервале выдержек от 0,01 до 10^{-6} сек.

Эффективность дополнительной засветки несколько снижается с увеличением интервала между двумя экспозициями, однако это снижение не превышает того снижения, которое получается в результате регрессии скрытого изображения между экспонированием и проявлением [110]. Десенсибилизация красителями между выдержками не влияет на эффективность дополнительной засветки [107].

Для того чтобы подъем светочувствительности за счет дополнительной засветки был достаточно велик, фотографический материал, по-видимому, должен показывать достаточно большие отклонения от закона взаимозаместимости при высоких и низких освещенностях. На современных высокочувствительных слоях повышение светочувствительности за счет устранения отклонений от взаимозаместимости при высоких освещенностях очень невелико [30], так как они, как говорилось, лишь в слабой степени имеют отклонения при высоких освещенностях. Эффект снижается до минимума при применении проявителей, повышающих светочувствительность [111].

Для малочувствительных слоев, наоборот, повышение светочувствительности бывает значительным [108].

Более или менее сильное падение коэффициента контрастности и удлинение нижнего криволинейного участка характеристической кривой

при дополнительной засветке отмечалось многими исследователями, работавшими в этой области [112—117]. В упоминавшейся работе Мура [105] контраст изображения, полученного во время первой выдержки, падал в интервале плотностей от 0,1 над вуалью до 1,0 при небольших временах дополнительной засветки. При увеличении второй выдержки до 2 час. контраст непрерывно возрастал до нормального значения (рис. 8).

В работе Уэбба и Иванса [13] общая равномерная засветка материала не применялась. Каждое поле сенситограммы получало определенную экспозицию частично при высокой и частично при низкой освещенности. При этом для каждой сенситограммы отношение количеств освещения при высокой и низкой освещенности оставалось постоянным для всех полей. При таких условиях экспонирования контраст изображения возрастал, а длина нижнего криволинейного участка сокращалась, как это можно видеть из приведенных авторами кривых.

Удлинение времени проявления неизбежно снижает эффективность дополнительной засветки [30, 105, 108]. Это явление можно рассматривать как аналогию уже отмечавшейся малой эффективности дополнительной засветки при проявлении фотографического материала в проявителях, повышающих светочувствительность. Однако при проявлении в обычных проявителях, как видно из материалов работы по латенсификации Джеймса и Ванслова [118], в пределах практически применяемых времен проявления эффективность дополнительной засветки непрерывно возрастает с увеличением времени проявления. Если величину светочувствительности оценивать при равных значениях оптической плотности вуали у материалов, подвергшихся и не подвергшихся дополнительной засветке, эффективность засветки начинает падать при временах проявления значительно больших, чем обычные.

Мур, по-видимому, первый исследовавший спектральную зависимость эффекта дополнительной засветки, нашел [105], что степень усиления скрытого изображения не зависит от длины волны света, действующего при второй экспозиции, и не изменяет распределения спектральной светочувствительности слоя. К этому же выводу пришли и другие зарубежные исследователи [107, 119]. Броун [120], посвятивший этому вопросу специальное исследование, обнаружил, кроме того, появление двух максимумов светочувствительности оптически несенсибилизированного слоя при 530 и 585 м.м. Появление нового максимума спектральной светочувствительности отмечалось также П. В. Мейкляром [121]. При этом он установил, что это явление не связано с отклонениями от закона взаимозаместимости, так как не зависит от выдержки при второй экспозиции. Возможно, что появлением новых максимумов спектральной светочувствительности в длинноволновой части спектра объясняется наблюдавшееся Ото и Совенье [107] увеличение эффекта дополнительной засветки, если между двумя экспозициями слой освещался красным светом, хотя возможным является и объяснение, выдвинутое авторами — рассасывание центров скрытого изображения под действием эффекта Гершеля.

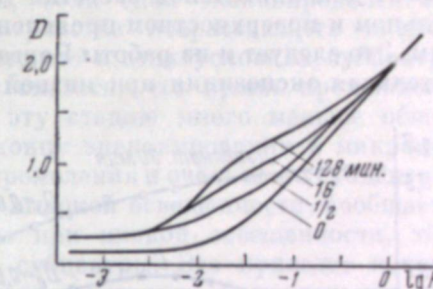


Рис. 8. Влияние дополнительной засветки на форму характеристической кривой фотографического слоя. Первая выдержка $\frac{1}{30}$ сек., вторая — равномерная засветка в течение разных времен до постоянного значения оптической плотности вуали (Мур).

В той же работе Ото и Совень исследовали действие двух последовательных экспозиций при разных уровнях освещенности на образование внутреннего скрытого изображения. Ими было найдено, что усиление внутреннего скрытого изображения может быть достигнуто при выдержках во время первой и второй экспозиции гораздо более длительных, чем при обычном проявлении. Таким образом, существовавшее ранее мнение, что эффект дополнительной засветки может быть достигнут только при нормальном и поверхностном проявлении [122], является не вполне правильным. Это следует и из работы Берга [123], который обнаружил, что дополнительная экспозиция при низкой освещенности сильно изменяет форму

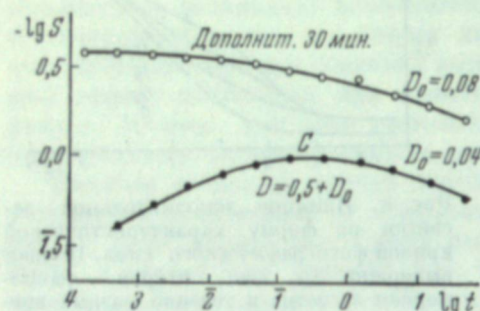


Рис. 9. Удлинение участка изопаки, соответствующего отклонениям от взаимозаменяемости при низких освещенностях, у слоя, получившего дополнительную засветку после основной экспозиции в течение 30 мин. Изопака построена в координатах $\lg S, \lg t$ (Бартон и Берг).

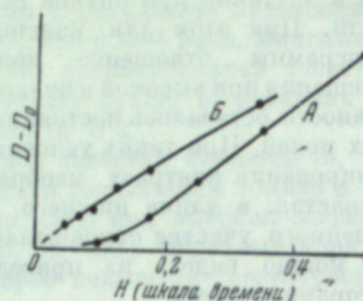


Рис. 10. Зависимость плотности почернения фотографического слоя (сверх плотности вуали) от экспозиции (по шкале времени) без дополнительной экспозиции (А) и после дополнительной равномерной экспозиции при малой освещенности (Б) (Берг).

изопаки для внутреннего скрытого изображения в области высоких освещенностей. Это изменение истолковывалось таким образом, что применение дополнительного экспонирования при низкой освещенности устраняет отклонения для высокой освещенности, имеющие место и для внутреннего скрытого изображения, но в обычных условиях значительно перекрываемые отклонениями для низкой освещенности.

Применение дополнительной засветки для устранения одного вида отклонений от закона взаимозаменяемости вызывает удлинение ветви изопаки, соответствующей другому виду невязности в области, где отклонения данного вида обычно не наблюдается [106] (рис. 9). Поэтому можно признать в значительной мере справедливым, что появление оптимума на изопаке является результатом взаимной компенсации отклонений высокой и низкой освещенности [124].

Для изучения явлений, связанных с дополнительной засветкой, Бергом была предложена [19] и широко использовалась в его работах так называемая нормальная кривая, т. е. кривая $D = f(t)$. В такой кривой всегда имеется начальный участок возрастающего наклона. Это показывает, что в первые моменты освещения в микрокристаллах фотографического слоя накапливается некоторое вещество, которое в следующие моменты приводит к более быстрому возрастанию оптической плотности почернения, получаемого в результате проявления. Таким веществом, по-видимому, могут быть субцентры, т. е. такие мелкие центры скрытого

изображения, которые в нормальных условиях не способны проявляться. Нормальная кривая, полученная для слоя, экспонированного при высокой освещенности, всегда имеет участок возрастающего наклона, который уменьшается по мере уменьшения освещенности при экспонировании и почти исчезает при низких освещенностях. Следовательно, количество субцентров будет наибольшим, если слой экспонировался при высокой освещенности, и наименьшим, если слой экспонировался при низкой освещенности. Исчезновение участка возрастающего наклона при низких освещенностях не означает, что в этих условиях субцентров вообще не образуется. Вернее будет сказать, что время прохождения центра скрытого изображения через эту стадию много меньше общего времени экспонирования, поэтому к концу экспонирования в микрокристаллах имеются, в основном, центры проявления и очень мало субцентров.

Если слою, экспонированному при высокой освещенности, сообщается равномерная дополнительная засветка при низкой освещенности, то в первую очередь будут достраиваться субцентры. Это приведет к тому, что участок возрастающего наклона начнет исчезать. В предельном случае, когда освещенность достаточно мала, чтобы незатронутые первой экспозицией микрокристаллы практически не изменились за время дополнительной засветки, мы должны получить полное исчезновение этого участка, при сохранении остальной части кривой неизменной (рис. 10). Это означает, что для тех времен первой выдержки, для которых при первой экспозиции образуется достаточное количество субцентров, мы будем иметь устранение невязности при высоких освещенностях при помощи дополнительной засветки. Одновременно, конечно, будет иметь место устранение отклонений при низкой освещенности во время второй экспозиции, так как построение скрытого изображения будет происходить на основе уже существующих субцентров.

Из изложенного понятна необходимость определенной последовательности экспонирования слоев для устранения отклонений от взаимозаменяемости. При применении последовательности, обратной по отношению к обычной (сначала экспозиция при высокой освещенности, а затем при низкой), мы тоже можем получить некоторое повышение светочувствительности, ибо участок возрастающего наклона не исчезает и при низких освещенностях [106]. Говоря другими словами, причины возникновения отклонений от взаимозаменяемости при высоких освещенностях продолжают до некоторой степени действовать и при низких освещенностях. В свою очередь, причины, вызывающие отклонения низкой освещенности, не совсем исчезают при высоких освещенностях во время экспонирования. Однако эти явления будут играть существенную роль только при выдержках, близких к оптимальным. Если предварительная засветка идет при достаточно низких освещенностях, то последующее экспонирование при низкой освещенности не дает почти никакого повышения светочувствительности [90].

Бергом было найдено, что при постоянной оптической плотности почернения количество субцентров, а следовательно, и выигрыш светочувствительности при применении дополнительной засветки, возрастает с увеличением освещенности [106]. Это противоречит упоминавшемуся уже нами выводу из работы Ото и Совень [107], что эффект дополнительной засветки остается постоянным при любых выдержках при первой экспозиции короче 0,01 сек. Они объясняли постоянство эффекта неустойчивостью субцентров, образованных при очень высоких освещенностях. Неустойчивость не только субцентров, но и центров проявления, образованных при ультракоротких выдержках, отмечалась и другими авторами.

ми [30]. Непрерывный рост количества субцентров, наблюдавшийся в работе Берга, можно приписать тому, что он работал при недостаточно коротких выдержках, используя область возрастающей латенсификации, существование которой было показано упомянутой работой Ото и Совенье. Это предположение тем более вероятно, что, как можно полагать, положение и размеры указанной области у разных слоев могут быть весьма различны.

Можно предположить, что при обработке фотографических слоев различными реагентами с целью снижения отклонений от взаимозаменяемости должна быть определенная последовательность обработки и экспонирования. Это следует из того, что если экспонирование производится при высокой освещенности, то задачей будет доведение образующихся субцентров до проявляемого состояния. Если экспонирование производится при низкой освещенности, то нужно создать предварительно в микрокристаллах субцентры или их заменители. Короче говоря, если экспонируем слой при высокой освещенности, то необходима латенсификация, если при низкой — гиперсенсibilизация.

Влияние температуры при первой экспозиции на эффективность дополнительной засветки, по данным Ото и Фалла [125], весьма незначительно. Результат остается почти постоянным при любых температурах, несколько уменьшаясь при понижении температуры до -186° .

Практическое применение дополнительная засветка фотографических материалов с целью повышения светочувствительности нашла в кинематографии. По литературным данным [115, 117, 126, 127], на киностудиях США дополнительной засветке подвергается $\frac{2}{3}$ выпускаемых фильмов. Это позволяет снизить освещенность в павильонах с 1200 до 500 люкс и дает экономию 60% расхода электроэнергии. Дополнительная засветка начала применяться с конца 1946 г. и широко применяется с 1949 г., в том числе для пленки Анско-Колор. Имеется сообщение об опытах с дополнительной засветкой пленки Агфа-Колор в лабораториях Агфа-Вольфен [128]. Судя по имеющимся публикациям, усиление скрытого изображения путем дополнительной засветки дает на черно-белых негативных материалах повышение светочувствительности до 3—4 раз при незначительном снижении коэффициента контрастности. Времена дополнительной засветки рекомендуются от 1 до 15 мин. [110, 111].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Scheiner. Bull. du Comité permanent international pour l'exécution photographique de la carte du ciel, 1889, 1, 227.
2. W. Abney. Phot. J., 1894, 18, 302.
3. K. Schwarzschild. Phot. Korresp., 1899, 36, 109.
4. E. Englisch. Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine. W. Knapp, Halle, 1901.
5. L. A. Jones, E. Huse. J. Opt. Soc. America, 1923, 7, 1079.
6. L. A. Jones, E. Huse. J. Opt. Soc. America, 1925, 11, 319.
7. L. A. Jones, V. C. Hall. J. Opt. Soc. America, 1926, 13, 443.
8. L. A. Jones, V. C. Hall, R. M. Briggs. J. Opt. Soc. America, 1927, 14, 223.
9. H. Arens. J. Eggert. Z. phys. Chem., 1928, 131, 297.
10. J. H. Webb. J. Opt. Soc. America, 1935, 25, 4.
11. J. H. Webb. J. Opt. Soc. America, 1938, 28, 249.
12. W. F. Berg, K. Mendelssohn. Proc. Roy. Soc., 1938, A168, 168.
13. J. H. Webb, C. H. Evans. J. Opt. Soc. America, 1938, 28, 431.
14. C. H. Evans, E. Hirschlauff. J. Opt. Soc. America, 1939, 29, 169.
15. J. H. Webb, C. H. Evans. Phot. J., 1940, 80, 188.
16. W. F. Berg, A. Marriage, G. W. Stevens. Phot. J., 1941, 81, 413.
17. W. F. Berg. Proc. Roy. Soc., A174, 1940, 559.
18. J. H. Webb. J. Opt. Soc. America, 1942, 32, 299.

19. W. F. Berg. Trans. Faraday Soc., 1943, 39, 115.
20. W. F. Berg. Phot. J., 1946, 86B, 154.
21. M. Biltz, J. H. Webb. J. Opt. Soc. America, 1948, 38, 561.
22. W. F. Berg. Reports on progress in physics, v. 11. London, 1948.
23. P. C. Burton. Phot. J., 1948, 88B, 123.
24. П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1951, 21, 42.
25. А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр. ЖЭТФ, 1951, 21, 532.
26. П. В. Мейкляр. ДАН СССР, 1952, 85, 1255.
27. А. Л. Картужанский. ЖЭТФ, 1954, 26, 763.
28. П. В. Мейкляр. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1957, 2, 459.
29. L. Tupper. J. Soc. Motion Picture Engng., 1953, 60, 20.
30. J. Castl. Phot. Engng., 1954, 5, 189.
31. J. Eggert, R. von Waartburg. Sci. et ind. phot., 1957, 28, 312.
32. J. Castl, W. Woodbury, W. A. Shelton. Sci. et ind. phot., 1957, 28, 372.
33. И. И. Брейдо. Изв. ГАО, 1955, 19, 112.
34. И. И. Брейдо. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1957, 2, 219.
35. К. В. Вендровский. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1957, 2, 445.
36. R. Alfaya. Proc. Techn. Ass. graphic Arts, 1955, 7, 69.
37. R. Wartburg. Sci. et ind. phot., 1957, 28, 342.
38. R. Wartburg. Z. Elektrochem., 1956, 60, 487.
39. Свойства фотографических материалов на прозрачной подложке (сенситометрический справочник), под ред. Ю. Н. Гороховского и С. С. Гилева. М., Гостехиздат, 1955.
40. П. В. Мейкляр. Успехи физ. наук, 1949, 38, 43.
41. А. Л. Картужанский. Успехи физ. наук, 1953, 51, 161.
42. F. Formstecher. Z. wiss. Phot., 1923, 22, 116.
43. S. Kikuchi. Symposium Photographic Sensitivity. Nakone, 1953.
44. А. И. Рабинович, Х. М. Багдасарьян. Кинофотопроект, 1933, № 3, 115.
45. К. В. Чибисов, М. В. Крашенинникова, Т. Лауберт. Труды НИКФИ, т. 2, 1933, стр. 96.
46. de Langhe. Z. wiss. Phot., 1937, 36, 162.
47. B. Biltz. J. Opt. Soc. America, 1949, 39, 994.
48. W. G. Lowe, J. E. Jones, H. E. Roberts. Fundamental Mechanisms of Photographic sensitivity. London, 1951, p. 112.
49. M. Biltz. J. Opt. Soc. America, 1952, 42, 898.
50. A. Hautot, H. Sauvenier. Sci. et ind. phot., 1953, 24, 257.
51. A. Hautot, H. Sauvenier. Sci. et ind. phot., 1957, 28, 1.
52. J. Eggert, R. von Wartburg. Z. Elektrochem., 1955, 59, 353.
53. J. Eggert, Y. Okamoto. Z. Elektrochem., 1956, 60, 71.
54. R. Wartburg. Z. Elektrochem., 1956, 60, 479.
55. J. Eggert. Z. Elektrochem., 1956, 60, 487.
56. J. Eggert, Y. Okamoto. Z. Elektrochem., 1956, 60, 500.
57. J. Eggert, R. von Wartburg. Z. Elektrochem., 1957, 61, 693.
58. К. С. Богомолов. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1958, 3, 152.
59. P. V. Clark, J. W. Mitchell. J. Phot. Sci., 1956, 4, 1.
60. R. W. Swenson, F. C. Forsgard, R. V. Dyba. Phot. Sci. and Techn. (2), 1956, 3, 162.
61. E. E. Loening. Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity. London, 1951.
62. Б. И. Казанцев. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1956, 1, 164.
63. S. Fujisawa. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1956, 19, 5.
64. А. Л. Картужанский. ЖЭТФ, 1952, 22, 768.
65. S. Fujisawa, E. Mizuki. Sci. Publ. Fuji Photo Film Co, 1955, № 3, 71.
66. S. Fujisawa, E. Mizuki. Sci. Publ. Fuji Photo Film Co, 1954, № 2, 35.
67. E. T. Larson, F. W. Mueller, H. Hoerlin. J. Phys. Chem., 1953, 9, 92.
68. Ю. Ш. Мошковский. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1958, 3, 51.
69. G. G. Milne. J. Opt. Soc. America, 1950, 40, 799.
70. T. H. James, W. Vanselow, R. F. Quirk. Phot. Soc. America J., 1948, 14, 349.
71. A. Werner. Z. wiss. Phot., 1908, 6, 25.
72. E. Kron. Publikationen des Astrophysikalischen Observatorium zu Potsdam, 1913, 22, № 67, 1.
73. L. W. Strock. Skr. Norske vidensk. akad. Oslo, I Kl., 1938, № 10.

74. J. Cabannes. La diffusion moleculaire de la lumiere. Paris, 1925; P. O. Hoffmann. Physik. Z., 1935, 36, 162.
75. G. de Vaucouleurs, R. Viollet. Sci. et ind. phot., 1947, 18, 97.
76. C. E. K. Mees. The Theory of the Photographic Process. N. Y., 1954.
77. П. В. Мейкляр. Успехи физ. наук, 1951, 1, 228.
78. С. Г. Гренишин, П. В. Мейкляр. ЖТФ, 1950, 20, 975.
79. H. Sauvenier. Bull. Soc. Roy. Sci., 1946, Liege, 15, 418.
80. E. T. Larson, H. A. Levine. Phot. Sci. and Engng., 1957, 1, 59.
81. M. Tajima. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1952, 14, 74.
82. М. Н. Алленцев. ЖЭТФ, 1947, 17, 75.
83. J. Castle, J. H. Webb. Phot. Engng., 1953, 4, 51.
84. W. J. Albersheim. J. Soc. Motion Picture Engng., 1939, 32, 73.
85. Г. С. Баранов. Сов. кинофотопромышленность, 1936, № 9, 45.
86. J. H. Webb. J. Opt. Soc. America, 1948, 38, 312.
87. A. P. H. Trivelli, R. P. Loveland. J. Franklin Inst., 1930, 209, 639.
88. H. Frieser. II Congres Intern. Cinem. Haute Frequence. Paris, 1954.
89. I. S. Bowen, A. B. Wyse. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 1938, 50, 305.
90. I. S. Bowen, L. T. Clark. J. Opt. Soc. America, 1940, 30, 508.
91. К. В. Вендровский, В. И. Шеберстов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 137.
92. К. В. Вендровский, В. И. Шеберстов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 377.
93. S. Kikuchi, Y. Tomoda. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1947, 10, 120.
94. S. Kikuchi, H. Irie. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1945, 10, 65.
95. W. Vanselow, E. K. Colton, E. J. Wiegand. Phot. Soc. America J., 1950, 16, 96.
96. S. Kikuchi, Y. Tomoda. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1945, 10, 55.
97. Y. Tomoda. J. Soc. chem. Industr. Japan, 1950, 53, 108.
98. H. Lüppo-Gramer. Phot. Ind., 1927, 495.
99. R. Debot, W. F. Berg. Sci. et ind. phot., 1948, 19, 326.
100. W. F. Berg. Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 783.
101. S. Tutihasi. J. Opt. Soc. America, 1955, 45, 15.
102. J. M. Eder. Ausfürliches Handbuch, T. I, Bd. 2, 1897, S. 317.
103. C. E. Weiland. J. Opt. Soc. America, 1927, 15, 337; 1928, 16, 295.
104. F. Löhle. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math. phys. Kl. IIa, 1933.
105. G. S. Moor. Phot. J., 1941, 81, 27.
106. P. C. Burton. W. F. Berg. Phot. J., 1946, 86B, 2.
107. A. Hautot, H. Sauvenier. Sci. et ind. phot., 1951, 22, 201.
108. H. Frieser, J. Eggers. Mitt. Forschungslab. Agfa. Leverkusen—München, 1955, 1, 76.
109. Ж. Л. Броун. Труды Одесск. ун-та, т. XIII, Сборник физ.-мат. фак-та и Н.-и. ин-та физики, 1951, 73.
110. M. T. Vigón, J. Paul. Anal. R. Soc. Espan. Fis. y Quim., 1955, 51, 237.
111. H. A. Miller, R. W. Henn, J. T. Crabtree. J. Opt. Soc. America, 1946, 36, 586.
112. K. Böhg. Bild und Ton, 1955, 8, 330.
113. Ю. П. Псковский. Сообщ. Гос. астр. ин-та им. Штернберга, 1953, №94, 37.
114. Г. М. Мулярчик, К. И. Петрова. Астрон. ж., 1957, № 1, 102.
115. P. Raibaud. Techn. ciné, 1951, 22, 281.
116. M. Tajima, H. Katsumi. Sci. Publ. Fuji Photo Film Co, 1955, 3, 33.
117. A. A. Newman. Brit. J. Phot., 1957, 104, 432.
118. T. H. James, W. Vanselow. Phot. Soc. America J., 1949, 15, 301.
119. Y. Mori. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 1944, 10, 4.
120. Ж. Л. Броун. Успехи физ. наук, 1951, 1, 235.
121. П. В. Мейкляр. ДАН СССР, 1949, 69, 23.
122. A. Hautot. Sci. et ind. phot., 1950, 21, 241.
123. W. F. Berg, P. C. Burton. Phot. J., 1948, 88B, 84.
124. S. Fujisawa, E. Mizuki. J. Opt. Soc. America, 1951, 41, 560.
125. A. Hautot, L. Falla. Sci. et ind. phot., 1951, 22, 249.
126. P. Tannura. Am. Cinematographer, 1951, 32, 54.
127. L. Allen. Am. Cinematographer, 1949, 30, 440.
128. Watter, Bieberstein. Bild und Ton, 1956, 9, 92.
129. П. В. Мейкляр, В. М. Шварц, З. В. Харитонова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 381.

Ю. Ш. МОШКОВСКИЙ

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ ПРИ НИЗКИХ ИНТЕНСИВНОСТЯХ ОСВЕЩЕНИЯ

Хорошо известно, что в результате отклонения от закона взаимозаместимости светочувствительность фотографических материалов заметно уменьшается по мере увеличения и уменьшения продолжительности экспозиции от некоторого оптимального значения, соответствующего максимальной величине светочувствительности. Между тем, в ряде случаев практического применения фотографического метода, например в астрономии, небольшая интенсивность света, исходящего от объекта съемки, вызывает необходимость в использовании одного из важнейших свойств фотографических материалов — способности накапливать действие лучистой энергии, применяя экспозиции, продолжительность которых иногда измеряется многими часами. В этих условиях, как было показано И. И. Брейдо [1], в зависимости от сорта фотографического материала снижение светочувствительности, а, следовательно, и величина отклонения от закона взаимозаместимости, может изменяться в довольно широких пределах. Эти наблюдения указывают на значение эмульсионных факторов и, в частности, химической сенсibilизации для отклонения от закона взаимозаместимости при низких интенсивностях.

Исследование зависимости отклонения от взаимозаместимости от условий синтеза фотографических эмульсий было, по-видимому, впервые проведено в 1933 г. К. В. Чибисовым [2], который нашел, что константа Шварцшильда p заметно увеличивается в процессе второго созревания, если используется активная желатина. Менее определенным оказалось влияние на отклонение от взаимозаместимости оптической сенсibilизации, содержания иодида серебра и продолжительности эмульсификации. При исследовании влияния перечисленных факторов синтеза установлено отсутствие прямой зависимости величины p от светочувствительности и других фотографических характеристик эмульсии.

В последнее время появилось несколько работ, в которых изложены результаты исследования зависимости величины отклонения от взаимозаместимости от различных условий синтеза фотографической эмульсии. Так, Ото и Совенье [3] нашли, что все химические сенсibilизаторы значительно уменьшают отклонение от закона взаимозаместимости, но наиболее сильно действуют восстановители. Значение оптимальной продолжительности экспозиции почти одинаково в исходной эмульсии и эмульсии, сенсibilизированной восстановителями. Суэнсон, Форсгард и Дыба [4] установили, что на отклонение при низких интенсивностях большое влияние оказывают величины pH и pBr фотографической эмульсии, причем

с увеличением рН и уменьшением рВг разница в светочувствительности, определенной при 0,04 сек. и при 4000 сек., заметно уменьшалась.

В задачу излагаемой ниже работы входило исследование влияния некоторых химических сенсibilизаторов, тиосульфата натрия, гидразинсульфата и роданистого золота, а также акцептора брома — нитрита натрия — на светочувствительность фотографической эмульсии при длительной экспозиции и низких интенсивностях освещения.

1. Методика опыта

Все опыты проводились с аммиачной негативной бромидосеребряной эмульсией, синтезированной по методу центрифугирования [5]. Для того чтобы по возможности в чистом виде выяснить влияние сернистой и восстановительной сенсibilизации, необходимо было предотвратить изменение фотографических свойств эмульсии в процессе второго созревания, происходящее под влиянием желатины. С этой целью изготовлялась модельная фотографическая эмульсия, которая после центрифугирования диспергировалась в дистиллированной воде. Таким образом, во втором созревании находилось лишь небольшое количество желатины, необходимой для предотвращения агрегации во время центрифугирования. Эта желатина обеспечивала также достаточную коллоидную стабильность суспензии галоидного серебра. В 500 мл воды содержалось 40 г галоидного серебра и 0,5 г желатины. Перед поливом на пластинки эта эмульсия разбавлялась 15%-ным раствором желатины в отношении 1:1. За четыре часа второго созревания при 50° светочувствительность такой эмульсии увеличивалась при проявлении в метолгидрохиноновом проявителе в течение 8 мин. приблизительно от 0,1 до 0,5 ед. ГОСТ, а оптическая плотность вуали возрастала за этот же период времени от 0,05 до 0,09. Если же такую суспензию галоидного серебра после центрифугирования диспергировать в 8%-ном растворе высокоактивной желатины, то в оптимуме второго созревания светочувствительность достигает 70 ед. ГОСТ, а вуаль к четырем часам созревания достигает 1,0 и выше. Следовательно, с известным приближением можно рассматривать суспензию галоидного серебра в 1%-ном растворе желатины как инертную в фотографическом отношении.

Экспонирование фотографических пластинок проводилось на сенситометрах Х и Д и ФСР-4. В первом случае на одной пластинке получали сенситограмму с выдержкой 10 сек. и сенситограмму с выдержкой 210 сек., используя нейтральный серый светофильтр, оптическая плотность которого была равна 1,32. Во втором случае времена экспозиции были 0,05; 10, 90 и 750 сек., соответственно без нейтрального светофильтра и с применением нерассеивающих стеклянных светофильтров, имеющих оптические плотности, равные 2,32; 3,24 и 4,17*. Экспонированные пластинки проявлялись в течение 8 мин. в метолгидрохиноновом проявителе Чибисова при 20°, фиксировались, промывались, и полученные после сушки сенситограммы промерялись на фотоэлектрическом денситометре ДФ-10. В опытах, где экспонирование производилось на сенситометре Х и Д, использовался критерий светочувствительности по $D_0 + 0,85$, а при экспонировании на сенситометре ФСР-4 критерий $D_0 + 0,2$. В качестве величины, характеризующей отклонение от закона взаимозаместимости, было выбрано отношение величин светочувствительности при короткой и длительной выдержке: $K = \frac{S_{кор.}}{S_{дл.}}$

* Светофильтры были любезно предоставлены в наше распоряжение И.И. Брейдо.

2. Влияние химического созревания

На рис. 1 показан график кинетики второго созревания, полученный для продолжительности экспозиции 10 и 210 сек. Из графика видно, что при увеличении времени экспозиции заметно снижается величина максимальной светочувствительности и, кроме того, уменьшение светочувствительности после прохождения оптимума созревания происходит менее резко в случае длительной экспозиции. Таким образом, величина K должна уменьшаться со временем химического созревания, что подтверждается графиком, показанным на рис. 2. На этом графике величина K показана

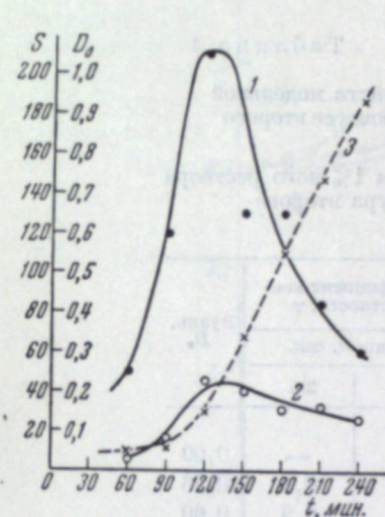


Рис. 1. Кинетика второго созревания.

1 — экспозиция 10 сек.; 2 — экспозиция 210 сек.; 3 — вуаль.

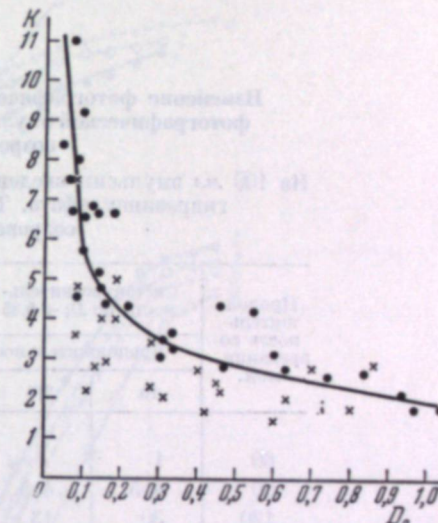


Рис. 2. Зависимость K от величины вуали.

● — созревание без желатины; × — созревание с желатиной.

в зависимости от значения оптической плотности вуали D_0 , которую мы выбрали в качестве меры химического созревания. Экспериментальные точки показаны для ряда модельных фотографических эмульсий, сенсibilизированных 0,01н раствором тиосульфата натрия, добавленного в начале химического созревания, после диспергирования галоидного серебра в воде, в количестве от 0,05 до 0,5 мл на 100 мл эмульсии. Звездочками обозначены значения K , полученные в случае фотографических эмульсий, созревание которых проходило в присутствии 8%-ного раствора желатины. В сравнении с сенсibilизацией тиосульфатом отклонение при низких интенсивностях у этих фотографических эмульсий несколько меньше при одинаковой оптической плотности вуали.

3. Влияние восстановительной и сернистой сенсibilизации

В качестве восстановителя использовался гидразинсульфат, который добавлялся к модельной фотографической эмульсии в виде 1,0%-ного раствора в количестве от 0,25 до 1,0 мл на 100 мл эмульсии. Величина рН при

введении гидразинсульфата поддерживалась в пределах 8,4—8,6. При сенсibilизации тиосульфатом натрия величина pH была близка к 7,0.

Гидразинсульфат сенсibilизирует модельную фотографическую эмульсию, но характер второго созревания при этом сильно отличается от созревания, проведенного в присутствии тиосульфата. Если в последнем случае не наблюдается каких-либо отличий от процесса второго созревания, протекающего в присутствии желатины, то под действием гидразинсульфата происходит весьма быстрый рост вуали, причем одновременно светочувствительность продолжает увеличиваться (табл. 1).

Таблица 1

Изменение фотографических свойств модельной фотографической эмульсии в процессе второго созревания
На 100 мл эмульсии введено 0,25 мл 1%-ного раствора гидразинсульфата. Температура второго созревания 45°

Продолжительность созревания, мин.	Светочувствительность по $D_0 + 0,85$		Коэффициент контрастности, γ		Вуаль, D_0
	продолжительность экспозиции, сек.				
	10	210	10	210	
60	1	—	0,3	—	0,09
90	4,5	4,5	0,4	0,6	0,26
120	30	13	0,7	0,9	0,60
150	50	11	1,0	0,8	0,94

На рис. 3 показаны характеристические кривые, полученные при экспонировании фотографической эмульсии, сенсibilизированной гидразинсульфатом и тиосульфатом, на сенситометре ФСР-4 при продолжительности экспозиции 0,05; 10; 90 и 750 сек. Заметим, что в случае созревания в присутствии желатины характеристические кривые имеют вид, аналогичный модельной фотографической эмульсии, созревшей под действием тиосульфата. Из кривых рис. 3 можно сделать вывод, что сернистая сенсibilизация тиосульфатом вызывает закономерный сдвиг характеристических кривых в сторону больших экспозиций по мере возрастания длительности экспозиции. При этом форма характеристической кривой существенно не меняется. Совершенно иная картина наблюдается в случае восстановительной сенсibilизации гидразинсульфатом. При экспозиции длительностью 0,05 сек. характеристическая кривая имеет небольшой коэффициент контрастности и малую величину максимальной оптической плотности. Увеличение длительности экспозиции приводит к увеличению коэффициента контрастности, возрастанию максимальной оптической плотности и небольшому уменьшению величины пороговой экспозиции. В результате форма характеристической кривой довольно сильно изменяется, а это, в свою очередь, приводит к тому, что в зависимости от выбран-

ной величины оптической плотности светочувствительность будет либо возрастать с увеличением длительности экспозиции до 750 сек., если оптическая плотность больше $D_0 + 0,5$, либо будет проходить через максимум.

В табл. 2 сведены некоторые типичные результаты, полученные при раздельном и совместном введении гидразинсульфата и тиосульфата в

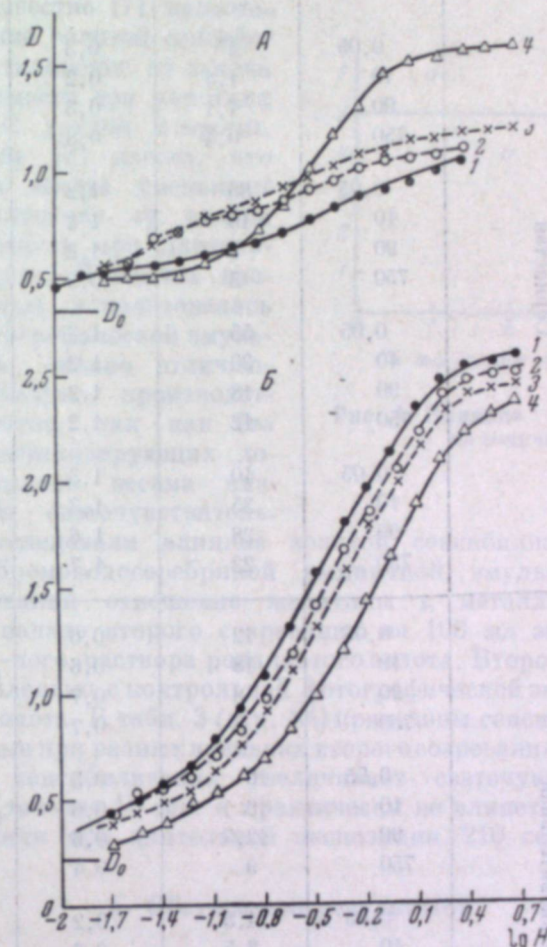


Рис. 3. Характеристические кривые при различной продолжительности экспозиции.

А — эмульсия созревала с гидразинсульфатом;
Б — эмульсия созревала с тиосульфатом.
1 — 0,05 сек.; 2 — 10 сек.; 3 — 90 сек.; 4 — 750 сек.

модельную фотографическую эмульсию. Во всех случаях введение восстановителя вызывает резкое уменьшение низкоинтенсивного отклонения и сдвиг продолжительности экспозиции, необходимой для получения оптимальной светочувствительности, от 0,05 к 10 сек.

Таблица 2

Влияние сенсibilизации тиосульфатом натрия и гидразисульфатом на фотографические свойства эмульсии при разной длительности экспозиции

Сенсибилизация	Продолжительность экспозиции, сек.	Светочувствительность, ед. ГОСТ	Коэффициент контрастности, γ	Вуаль, D_s
Сернистая	0,05	4	0,3	0,05
	10	1,4	0,2	
	90	1,1	0,3	
	750	0,4	0,3	
	0,05	35	1,2	0,06
	10	18	1,2	
	90	9	1,2	
	750	5	0,9	
	0,05	55	1,2	0,10
	10	30	1,2	
	90	18	1,2	
	750	12	1,2	
	0,05	40	1,3	0,40
	10	35	1,3	
	90	28	1,6	
	750	22	1,7	
Восстановительная	0,05	12	0,6	0,13
	10	18	0,6	
	90	8	0,7	
	750	8	0,7	
	0,05	16	0,3	0,14
	10	16	0,6	
	90	12,5	0,6	
	750	9	0,4	
	0,05	4,5	0,2	0,17
	10	8,5	0,6	
	90	12	0,4	
	750	8	0,8	
	0,05	7	0,4	0,22
	10	7	0,3	
	90	5	0,5	
	750	3	0,5	
Сернистая и восстановительная	0,05	15	0,4	0,09
	10	10	0,6	
	90	11	0,5	
	750	9	0,6	

4. Влияние нитрита натрия и роданистого золота

В литературе отмечалось [6], что купание готовых фотографических материалов в растворе нитрита натрия сильно уменьшает отклонение от закона взаимозаместимости при длительных экспозициях. При введении нитрита натрия в фотографическую эмульсию можно ожидать аналогичного результата. Однако наши опыты не показали положительного влияния нитрита натрия на отклонение при низких интенсивностях.

Хорошо известно [7] положительное влияние золотой сенсibilизации на отклонение от закона взаимозаместимости при коротких выдержках. С другой стороны, Ото и Совень [3] нашли, что введение соли золота уменьшает также и отклонение от закона взаимозаместимости при длительных экспозициях. В опытах названных авторов использовалась рецептура фотографической эмульсии, довольно сильно отличающаяся от обычных производственных рецептов, так как без введения сенсibilизирующих добавок достигались весьма низкие значения светочувствительности.

Мы исследовали влияние золотой сенсibilизации на примере негативной бромодосеребряной аммиачной эмульсии, имеющей во втором созревании отношение желатины к металлическому серебру, равное 2. В начале второго созревания на 100 мл эмульсии вводилось 0,3 мл 0,04 %-ного раствора роданистого золота. Второе созревание проводилось параллельно с контрольной фотографической эмульсией, не содержащей соли золота. В табл. 3 (стр. 84) приведены сенситометрические данные, полученные при разных временах второго созревания, из которых видно, что золотая сенсibilизация увеличивает светочувствительность при экспозиции в течение 10 сек. и практически не влияет на величину светочувствительности при длительной экспозиции 210 сек.

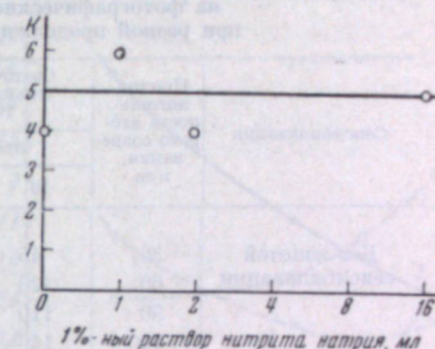


Рис. 4. Влияние нитрита натрия на величину K.

5. Обсуждение результатов

Уменьшение отклонения от закона взаимозаместимости при низких интенсивностях в процессе второго созревания, установленное К.В. Чибисовым [2], было подтверждено Суэнсоном, Форсгардом и Дыба [4], а также Ото и Совень [3]. Наши результаты дают дополнительный материал по этому вопросу. Эти результаты можно объяснить, исходя из общепризнанной интерпретации причины отклонения от закона взаимозаместимости при длительной экспозиции, которая заключается в том, что при небольших интенсивностях освещения переход центров светочувствительности в центры скрытого изображения затруднен вследствие возможности термического распада зародышей серебра между актами поглощения квантов света. Известно [8, 9], что чем меньше исходные центры, тем больше вероятность их распада. Таким образом, в процессе химического созревания, когда происходит рост центров светочувствительности, будет также возрастать и стабильность центров проявления во время экспонирования,

что и обнаруживается экспериментально по уменьшению отклонения при низких интенсивностях.

Влияние гидразинсульфата на отклонение от закона взаимозаместимости при длительных экспозициях позволяет сделать вывод, что восстановительная сенсibilизация создает центры светочувствительности, существенно отличающиеся по своей устойчивости во время экспонирования

Таблица 3

Влияние роданистого золота на фотографические свойства эмульсии при разной продолжительности экспозиции

Сенсибилизация	Продолжительность второго созревания, мин.	Светочувствительность, ед. ГОСТ		Коэффициент контрастности, γ		Вуаль, D_0 сек.
		продолжительность экспозиции				
		10	210	10	210	
Без золотой сенсибилизации	30	45	6	1,4	1,4	0,08
	60	120	25	1,6	2,0	0,09
	90	110	50	1,6	2,2	0,11
	120	140	35	2,8	2,8	0,19
	150	85	25	1,8	1,8	0,28
	180	60	25	1,8	1,8	0,45
	210	40	20	1,8	1,8	0,63
	240	24	13	1,6	1,6	0,80
Золотая сенсибилизация	30	90	12	1,8	1,6	0,09
	60	160	27	1,7	2,0	0,11
	90	250	50	1,6	1,6	0,25
	120	200	50	1,6	1,8	0,36
	150	200	50	1,6	1,8	0,61
	180	100	75	1,2	1,2	0,80
	210	65	20	1,6	1,6	1,16
	240	25	16	1,2	1,2	1,18
Без золотой сенсибилизации	60	100	18	1,6	1,7	0,10
	90	110	32	1,8	1,8	0,12
	120	65	22	1,6	1,9	0,40
	135	60	25	1,6	1,9	0,46
	150	45	15	1,8	2,0	0,70
	180	23	7	1,6	1,8	0,86
Золотая сенсибилизация	60	230	32	2,0	2,0	0,23
	90	180	30	1,4		0,28
	120	100	16	1,4	1,8	0,50
	135	120	17	1,2	1,1	0,40
	150	85	23	1,4	1,6	0,64
	180	60	17	1,2	1,2	1,10

от центров светочувствительности, образованных сернистой сенсибилизацией. Возможно, что гидразинсульфат способствует образованию «кристаллического» скрытого изображения согласно гипотезе Ленинга, Сазерна и Боурна [10], а тиосульфат приводит к образованию поверхностного

«комплексного» скрытого изображения. Последнее по наблюдениям указанных авторов обладает в водных золях бромистого серебра сильным отклонением при низких интенсивностях. С другой стороны, можно предположить, что центры светочувствительности, образованные гидразинсульфатом, отличаются от центров светочувствительности, образованных тиосульфатом, распределением по размерам и кристаллической структурой. Под влиянием восстановителя создаются настолько крупные центры светочувствительности, что происходит образование кристаллической решетки металлического серебра. Эти центры, в отличие от аморфных, малоактивны в фотографическом отношении, как было установлено И. М. Ратнер, К. В. Чибисовым и В. А. Каргиным [11]. Очевидно, у фотографической эмульсии, имеющей большое количество зерен с малоактивными «кристаллическими» центрами светочувствительности, будут наблюдаться весьма небольшой коэффициент контрастности и небольшая максимальная оптическая плотность. Другими словами, она будет вести себя так же, как сильно разбавленная высокочувствительная фотографическая эмульсия. Если теперь допустить, что поглощение света может диспергировать малоактивные «кристаллические» центры светочувствительности, превращая их в активные «аморфные» центры, то этим можно объяснить как эффект увеличения максимальной оптической плотности проявленного изображения, наблюдаемый на опыте, так и сдвиг минимума изоопакти в сторону продолжительных экспозиций в случае созревания под действием гидразинсульфата. Этот сдвиг, естественно, будет тем больше, чем больше величина оптической плотности выбрана для построения изоопакти (рис. 5).

С влиянием восстановительной сенсibilизации на низкоинтенсивное отклонение можно несомненно связать отмеченное выше различие в ходе кривых зависимости величины K от оптической плотности вуали D_0 в случае модельной и желатиновой эмульсии (рис. 2). В самом деле, в модельной фотографической эмульсии протекает только процесс сернистой сенсибилизации, тогда как восстановительная способность желатины уменьшит величину отклонения при низких интенсивностях.

Поскольку сенсibilизация роданистым золотом увеличивает светочувствительность только к коротким экспозициям, то величина отклонения от закона взаимозаместимости при длительных экспозициях увеличивается, хотя абсолютное значение светочувствительности от введения соли золота и не изменяется. Этот результат противоречит опытам Ото и Совенья [3], что, по-видимому, связано с разной рецептурой и разным исходным уровнем светочувствительности в нашей работе и в работе упомянутых авторов.

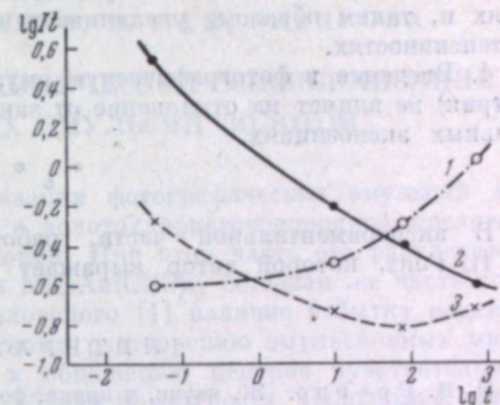


Рис. 5. Изоопакти.

1 — эмульсия, сенсibilизированная тиосульфатом, $D = D_0 + 0,5$; 2 — эмульсия, сенсibilизированная гидразинсульфатом, $D = D_0 + 0,5$; 3 — эмульсия, сенсibilизированная гидразинсульфатом, $D = D_0 + 0,2$.

Выводы

1. С увеличением степени химического созревания величина отклонения от закона взаимозаместимости при низких интенсивностях освещения уменьшается.

2. Введение в фотографическую эмульсию гидразинсульфата приводит к значительному уменьшению отклонения при низких интенсивностях и сдвигу минимума изоопакти в сторону длительных экспозиций.

3. Сенсibilизация фотографической эмульсии роданистым золотом не вызывает увеличения светочувствительности при длительных экспозициях и, таким образом, увеличивает величину отклонения при низких интенсивностях.

4. Введение в фотографическую эмульсию акцептора брома (нитрита натрия) не влияет на отклонение от закона взаимозаместимости при длительных экспозициях.

* * *

В экспериментальной части работы большую помощь оказала Л. Н. Гонт, которой автор выражает большую благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Брейдо. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 219.
2. К. В. Чибисов. Труды НИКФИ, т. 2, 1934, стр. 96.
3. A. Hautot, H. Sauvenier. Sci. et ind. phot., 1957, 28, 1.
4. R. W. Swenson, F. C. Forsgard, R. V. Duba. Phot. Sci. and Techn., 1956, 3, 162.
5. Авт. свид. СССР, № 77808.
6. Б. И. Казанцев, П. В. Мейкляр. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 164.
7. А. Л. Картужанский. Успехи физ. наук, 1953, 51, 161.
8. П. В. Мейкляр. ДАН СССР, 1952, 85, 1255.
9. К. С. Богомолов, Ю. Ш. Мошковский. ЖПХ, 1949, 22, 831.
10. E. Loening, E. Sutherns, B. Bougne. J. Phot. Sci., 1954, 2, 160.
11. И. М. Ратнер, К. В. Чибисов, В. А. Каргин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 3.

И. Р. ПРОТАС, Ю. А. КРАКАУ, П. Т. СИДОРЕНКОВА

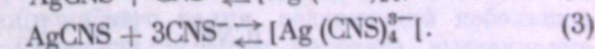
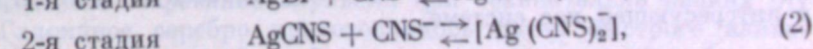
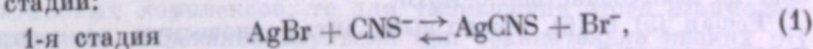
РОЛЬ ИОНОВ РОДАНА ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСIBILИЗАЦИИ
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ ЗОЛОТОМ

1. При химической сенсibilизации фотографических эмульсий золотом в эмульсию одновременно с золотохлористоводородной кислотой обычно вводится роданистый аммоний. При этом часть его расходуется на образование комплексной соли $\text{NH}_4\text{Au}(\text{CNS})_2$, большая же часть составляет избыток. По мнению Козловского [1] наличие избытка роданистой соли приводит к поверхностному растворению эмульсионных микрокристаллов и, следовательно, к обнажению центров чувствительности, лежащих внутри кристаллов вблизи поверхности. Вследствие этого последние становятся доступны золочению и могут участвовать в образовании проявляемых центров скрытого изображения. Отсюда следует, что химическая сенсibilизация золотом в присутствии CNS^- должна привести не только к изменению свойств центров чувствительности, но и к увеличению числа проявляемых центров скрытого изображения.

Однако электронно-микроскопические опыты А. Л. Картужанского [2] показали, что введение в эмульсии при их химическом созревании диороданоаурата аммония совместно с роданистым аммонием не приводит к образованию новых центров сверх тех, которые возникают при химическом созревании в отсутствие золота. К такому же выводу можно прийти на основании работы И. Р. Протас и Ю. А. Кракау [3], а также на основании исследования Хэмма и Комера [4], которые показали, что при физическом проявлении солью золота в присутствии ионов родана среднее число проявленных центров при продолжительном проявлении не изменяется. Таким образом, эффективность сенсibilизации золотом в присутствии ионов родана вряд ли связана с их растворяющим действием.

2. О роли избыточных концентраций ионов родана при сенсibilизации эмульсий золотом можно судить, если изучить взаимодействие галлоидного серебра с роданистыми солями.

Йенике [5] считает, что реакция взаимодействия AgBr с CNS^- происходит в две стадии:



В процессе химической сенсibilизации золотом Козловский и Мюллер рекомендуют вводить в эмульсии NH_4CNS^- в количествах от $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ до $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. При таких незначительных концентрациях ионов CNS^- в эмульсиях в основном должна идти реакция образования AgCNS .

Константа равновесия этой реакции определяется, как известно, отношением произведений растворимости труднорастворимых солей и, следовательно, равновесных концентраций Br^- и CNS^- в растворе

$$K = \frac{L_{\text{AgBr}}}{L_{\text{AgCNS}}} = \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{CNS}^-]}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что образование AgCNS возможно лишь в том случае, если $[\text{CNS}_0^-] > \frac{[\text{Br}^-]}{K}$, где $[\text{CNS}_0^-]$ и $[\text{Br}_0^-]$ — исходные концентрации.

Зная величины произведений растворимости AgBr и AgCNS , можно подсчитать, при каких соотношениях концентраций Br_0^- и CNS_0^- в растворе возможно замещение ионов Br^- на ионы CNS^- и при каких соотношениях концентраций этих ионов такое замещение не происходит.

В табл. 1 приведены данные о произведениях растворимости (L) интересующих нас солей [6].

Таблица 1

Произведения растворимости бромида и роданида серебра

Температура, °C	L_{AgBr}	L_{AgCNS}	$K = \frac{L_{\text{AgBr}}}{L_{\text{AgCNS}}}$
18	$0,43 \cdot 10^{-12}$	$0,49 \cdot 10^{-12}$	0,88
25	$0,65 \cdot 10^{-12}$	$1,17 \cdot 10^{-12}$	0,56
100	$4,60 \cdot 10^{-10}$	$15,0 \cdot 10^{-10}$	0,31

В эмульсиях реакция взаимодействия AgBr с CNS^- происходит в процессе химического созревания, т. е. обычно около 45° .

Интерполяцией данных табл. 1 получаем

$$K_{45^\circ} = \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{CNS}^-]} \cong 0,40. \quad (5)$$

Равновесную концентрацию $[\text{CNS}^-]$ в системе, состоящей из AgBr (в осадке) и ионов Br^- и CNS^- (в растворе), можно вычислить, пользуясь уравнением (4), а также тем, что в системе сумма исходных концентраций $[\text{Br}_0^-]$ и $[\text{CNS}_0^-]$ должна равняться сумме равновесных концентраций $[\text{Br}^-]$ и $[\text{CNS}^-]$ тех же ионов:

$$[\text{Br}^-] + [\text{CNS}^-] = [\text{Br}_0^-] + [\text{Br}_x^-] + [\text{CNS}_0^-] - [\text{CNS}_x^-] = [\text{Br}_0^-] + [\text{CNS}_0^-], \quad (6)$$

где $[\text{Br}_x^-]$ — концентрация ионов брома, перешедших в результате реакции (1) из твердой фазы в раствор. $[\text{CNS}_x^-] = [\text{Br}_x^-]$ — концентрация CNS^- , вступивших во взаимодействие с AgBr .

Решая (5) и (6), можно вычислить равновесную концентрацию CNS^- в интересующей нас системе:

$$[\text{CNS}^-] = \frac{[\text{Br}_0^-] + [\text{CNS}_0^-]}{1,4}. \quad (7)$$

Вычисленные равновесные концентрации CNS^- при исходных концентрациях, рекомендуемых Козловским и Мюллером, и при различных pBr растворов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Равновесные концентрации ионов родана при различных исходных концентрациях ионов родана и брома

Исходные концентрации		Равновесные концентрации $[\text{CNS}^-]$
$[\text{CNS}_0^-]$	$[\text{Br}_0^-]$	
$0,25 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,183 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,189 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,254 \cdot 10^{-3}$
$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,729 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,735 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,800 \cdot 10^{-3}$
	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,015 \cdot 10^{-3}$

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что в эмульсиях, имеющих обычно $\text{pBr} \sim 3,0$ или менее, взаимодействие между AgBr и CNS^- не должно происходить. Следует, однако, отметить, что в современных эмульсиях, помимо AgBr , Br^- и CNS^- , присутствует ряд других соединений, которые в свою очередь могут смещать равновесие вследствие образования различных труднорастворимых соединений. Поэтому были поставлены опыты, имевшие целью экспериментально установить, при каких концентрациях Br^- и CNS^- в эмульсиях происходит образование AgCNS , и существует ли связь между взаимодействием AgBr с CNS^- и чувствительностью эмульсий.

3. При выборе метода количественного анализа системы AgHal , Br^- , CNS^- мы остановились на колориметрическом методе определения CNS^- , основанном на реакции получения роданистого железа. Этот метод имеет то преимущество, что бромиды, так же как и другие галогениды, не мешают определению ионов CNS^- [7]. Примененная методика состояла в следующем. Галоидное серебро осаждалось в условиях, соответствующих условиям эмульсификации и физического созревания высокодисперсных эмульсий; отличие заключалось лишь в отсутствии желатин; последнюю пришлось исключить, так как желатина затрудняет колориметрирование. Осаждение галоидного серебра в отсутствие желатин не должно привести к существенному изменению степени дисперсности AgHal [8], а лишь к образованию рыхлого осадка, состоящего из более или менее прочно слипшихся друг с другом микрокристаллов AgHal .

Что же касается химического взаимодействия желатин с Ag^+ , которое могло бы сместить равновесие в системе вследствие образования серебряно-желатиновых комплексов, то для уменьшения этого взаимодействия мы проводили созревание эмульсий при сравнительно низких pH среды [9]. Галоидное серебро приготавливалось путем быстрого вливания соли серебра в раствор бромистого калия, содержащий небольшое количество иодистого калия. Смешение, а также короткое выстаивание смеси, производилось при 45° . Далее жидкость над осадком сливалась, и осадок AgHal промывался водой с применением декантации. Отмытый осадок заливался раствором уксусной кислоты ($\text{pH} \sim 4,7$). Затем вводился в различных количествах раствор KBr и раствор дироаноураата в

роданистом аммония. Общий объем суспензии доводился до 100 мл, и суспензия выдерживалась при 45° в течение 8 час. при перемешивании. Предварительными опытами было установлено, что равновесие в исследуемой системе наступает через 5—6 час. Определение равновесных концентраций CNS^- производилось следующим образом. Отбирался пипеткой раствор над осадком (1 мл), разбавлялся различными количествами воды, в зависимости от исходной концентрации CNS^- , и к 25 мл разбавленного раствора прибавлялся 1 мл 5%-ного раствора хлорного железа. Интенсивность полученной окраски (оптическая плотность) измерялась в фотоэлектрическом колориметре ФЭК-М. В качестве раствора сравнения применялся раствор, содержащий те же компоненты, что и исследуемый, но без NH_4CNS . Равновесные концентрации ионов CNS^- в исследуемых растворах находились по предварительно полученной градуировочной прямой, причем во всем исследуемом интервале концентрации соблюдался закон Бугера. Количества вводимой NH_4CNS подбирались такими, чтобы при сравнительно низких pBr , обеспечивающих отсутствие вуали на эмульсионных слоях, можно было бы иметь суспензии, в которых AgBr взаимодействует с CNS^- и в которых это взаимодействие не происходит. Нами были выбраны концентрации CNS^- приблизительно в 10 и 100 раз большие, чем минимальные количества, рекомендуемые Козловским и Мюллером, а именно NH_4CNS вводился в количестве $2,55 \cdot 10^{-3}$ и $2,62 \cdot 10^{-2}$ М. KBr вводился в суспензии перед химическим созреванием, до введения раствора $\text{NH}_4\text{Au}(\text{CNS})_2 + \text{NH}_4\text{CNS}$. Величина pBr измерялась бромосеребряным электродом. Величина pBr менялась в опытах с суспензиями от $\text{pBr} = 1,5$ до $\text{pBr} = 6,0$.

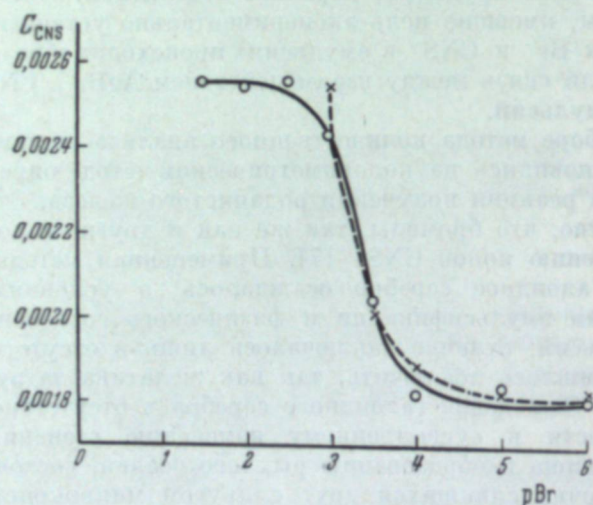


Рис. 1. Равновесная концентрация ионов CNS^- в системе AgBr , Br^- , CNS^- в зависимости от pBr раствора, при исходной концентрации $[\text{CNS}^-] = 2,55 \cdot 10^{-3}$.

— экспериментальные данные; — — — вычисленные.

На рис. 1 и 2 приведены вычисленные и экспериментально полученные данные о равновесных концентрациях CNS^- в суспензиях в зависимости от pBr раствора. Как видно из кривых, вычисленные и экспериментальные данные удовлетворительно совпадают между собой. Рассмотрение кривых

показывает, что при $\text{pBr} = 1,0$ — $2,0$ исходная концентрация CNS^- не изменяется. При $\text{pBr} = 4,0$ — $6,0$ максимальное количество CNS^- вступает в реакцию. В области $\text{pBr} = 2,0$ — $4,0$ количество взаимодействующих с AgBr ионов CNS^- будет тем больше, чем выше pBr эмульсии.

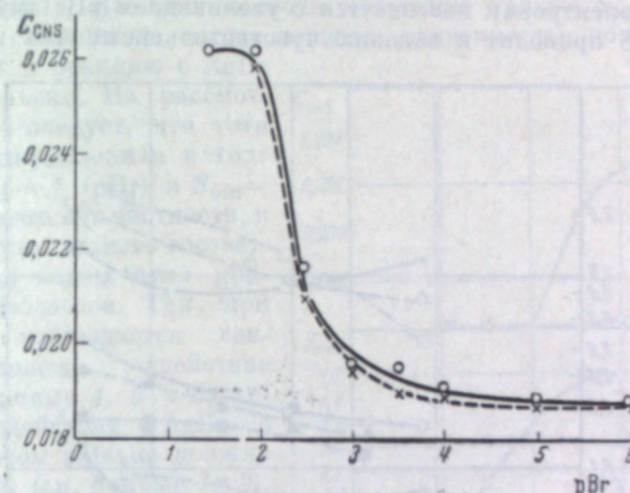


Рис. 2. Равновесная концентрация CNS^- в системе AgBr , Br^- , CNS^- в зависимости от pBr раствора, при исходной концентрации $[\text{CNS}^-] = 2,62 \cdot 10^{-2}$.

— экспериментальные данные; — — — вычисленные.

4. Полученные данные о взаимодействии AgBr с CNS^- были сопоставлены с данными по эффективности сенсibilизации эмульсий золотом в присутствии тех же концентраций CNS^- и Br^- . С этой целью в условиях, аналогичных условиям приготовления AgHal , синтезировались эмульсии; отличие заключалось лишь в присутствии желатины в растворе галогенидов калия. Перед началом химического созревания эмульсия делилась на несколько порций. В отдельных порциях эмульсий создавалась желаемая величина pBr и вводился сенсibilизирующий раствор соли золота в тех же количествах, как и в колориметрических опытах с AgHal . Для сравнения химическому созреванию подвергались эмульсии, в которые не вводился химический сенсibilизатор, эмульсии, содержащие только NH_4CNS , и эмульсии, сенсibilизированные HAuCl_4 в отсутствие CNS^- . По окончании созревания эмульсии поливались на пластинки и сушились.

Так как эффективность сенсibilизации золотом к электронам выше, чем к свету [3], то интересно было параллельно с экспонированием пластинок в сенситометре ФСП-4 облучить пластинки электронами*.

Чтобы избежать различия в кинетике проявления эмульсионных слоев, сенсibilизированных и несенсibilизированных золотом, все пластинки проявлялись в течение 15 мин. в метолгидрохиноновом проявителе ID-19, разбавленном водой в отношении 1 : 2. Чувствительность выражалась в относительных величинах, обратно пропорциональных количеству освещения, необходимым для получения оптической плотности почернения, равной 1,0 над оптической плотностью вуали.

* В качестве источника электронов применялся радиоактивный изотоп C^{14} [3].

На рис. 3 приведены данные о чувствительности к свету (S_c) и электронам (S_e) различно сенсibilизированных эмульсий в зависимости от pBr эмульсий.

Рассмотрение кривых рис. 3 показывает, что чувствительность исходной эмульсии к свету мало изменяется с изменением pBr ; чувствительность слоя к электронам повышается с увеличением pBr эмульсии. Введение NH_4CNS приводит к падению чувствительности всех исследуемых

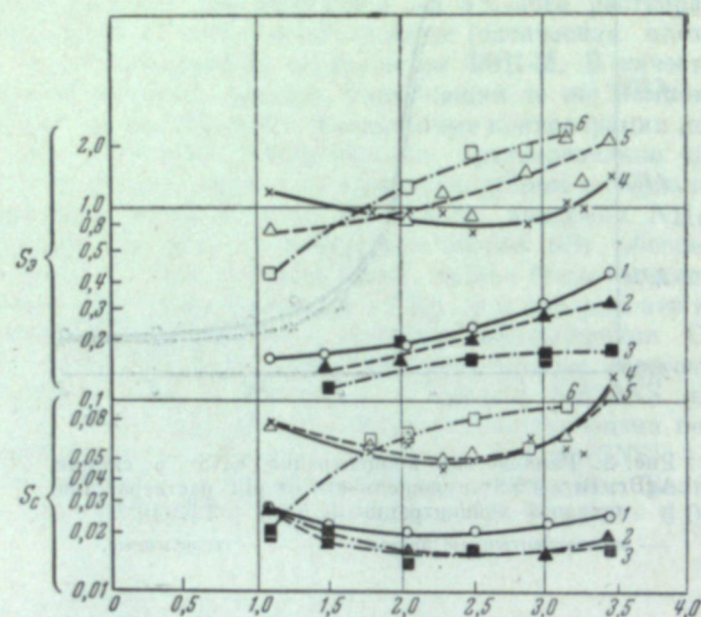


Рис. 3. Чувствительность эмульсионных слоев к свету и электронам в зависимости от pBr эмульсии.

1 — несенсибилизированная эмульсия; 2 — эмульсия, содержащая NH_4CNS ($2,55 \cdot 10^{-3} M$); 3 — эмульсия, содержащая NH_4CNS ($2,62 \cdot 10^{-3} M$); 4 — эмульсия, сенсibilизированная $HAuCl_4$; 5 — эмульсия, сенсibilизированная $NH_4Au(CNS)_2 + NH_4CNS$ ($c_{CNS} = 2,55 \cdot 10^{-3} M$); 6 — эмульсия, сенсibilизированная $NH_4Au(CNS)_2 + NH_4CNS$ ($c_{CNS} = 2,62 \cdot 10^{-3} M$).

слоев к свету и электронам, причем увеличение количества вводимого NH_4CNS не сказывается на светочувствительности и вызывает дальнейшее понижение чувствительности к электронам. $HAuCl_4$ (без NH_4CNS) вызывает значительное повышение чувствительности слоев к обоим видам излучения, причем небольшой минимум наблюдается при $pBr \sim 2,5-3,0$.

Введение NH_4CNS (в количестве $2,55 \cdot 10^{-3} M$) одновременно с $HAuCl_4$ не приводит к изменению светочувствительности, в то время как чувствительность к электронам изменяется, причем это изменение определяется pBr эмульсии: при значениях $pBr > 2,0$ введение NH_4CNS приводит к повышению чувствительности к электронам, а при $pBr < 2,0$ наблюдается десенсибилизирующее действие NH_4CNS . При введении NH_4CNS в больших количествах ($2,62 \cdot 10^{-3} M$) наблюдается повышение чувствительности слоя как к свету, так и к электронам, если pBr эмульсии $> 2,0$, и падение чувствительности при $pBr < 2,0$.

* Аналогичный ход кривых наблюдается при введении одновременно с $HAuCl_4$ малых количеств NH_4CNS , эквивалентных количеству вводимой $HAuCl_4$.

Следует отметить, что влияние CNS^- на чувствительность к электронам тем эффективнее, чем больше его введено в эмульсию. О роли CNS^- при сенсibilизации золотом удобнее всего судить по величине $S_{отн}$, представляющей собой отношение чувствительности слоя, сенсibilизированного $HAuCl_4 + NH_4CNS$ к чувствительности слоя, сенсibilизированного только $HAuCl_4$. На рис. 4 соответствующие кривые $S_{отн} = f(pBr)$ сопоставлены с кривыми, выражающими зависимость количества CNS^- , вступающих в реакцию с $AgBr$ от pBr эмульсии. Из рассмотрения рис. 4 следует, что хотя некоторый параллелизм в ходе кривых $c_{CNS} = f(pBr)$ и $S_{отн} = f(pBr)$ имеется (в частности, к свету), однако полного соответствия между ходом этих кривых не наблюдается. Так, при $pBr = 2,0$ наблюдается сенсibilизирующее действие CNS^- (см. кривые 4, 5 и 6), хотя взаимодействие $AgBr$ с CNS^- при этом pBr не должно происходить (см. кривые 1 и 2). Интересна также роль CNS^- как десенсибилизатора сенсibilизированных $HAuCl_4$ эмульсий, если $pBr < 2,0$.

5. Вводимые в эмульсии в процессе химического созревания количества CNS^- достаточно малы и можно считать, что они не оказывают заметного влияния на растворимость $AgBr$, а, значит, и на степень дисперсности эмульсионных микрокристаллов. Чтобы проверить это предположение, были поставлены опыты по определению средних размеров площадей проекции микрокристаллов $AgHal$ в эмульсиях с различными временами химического созревания в присутствии диороданоаурата аммония и различных количеств CNS^- .

Средний размер $\bar{x}$ ($мк^2$) микрокристаллов $AgHal$ определялся оптическим методом, основанным на том, что относительный коэффициент рассеяния света непроявленными эмульсионными микрокристаллами (ΔD) закономерно связан с его размерами [10]. В табл. 3 приведены результаты измерений, полученные на двух сериях эмульсий.

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что в процессе химического

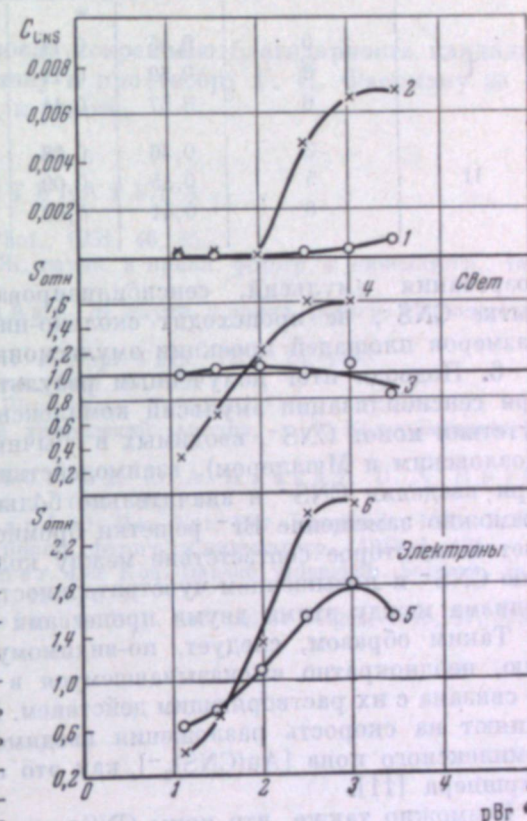


Рис. 4. Количество прореагировавших с $AgBr$ ионов CNS^- и относительная сенсibilизация золотом в присутствии CNS^- в зависимости от pBr эмульсии.

1 — количество прореагировавших CNS^- при исходной концентрации $[CNS^-] = 2,55 \cdot 10^{-3}$; 2 — количество прореагировавших CNS^- при исходной концентрации $[CNS^-] = 2,62 \cdot 10^{-3}$; 3 — относительная сенсibilизация к свету ($S_{отн}$) при $c_{CNS} = 2,55 \cdot 10^{-3}$; 4 — относительная сенсibilизация к свету ($S_{отн}$) при $c_{CNS} = 2,62 \cdot 10^{-3}$; 5 — относительная сенсibilизация к электронам при $c_{CNS} = 2,55 \cdot 10^{-3}$; 6 — относительная сенсibilизация к электронам при $c_{CNS} = 2,62 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 3

Средние размеры ($\bar{x}$, мк²) микрокристаллов AgHal при различных концентрациях ионов CNS⁻ в эмульсиях

Серия эмульсии	Время созревания, часы	Концентрация [CNS ⁻]					
		—		2,55·10 ⁻³		2,62·10 ⁻³	
		ΔD	$\bar{x}$, мк ²	ΔD	$\bar{x}$, мк ²	ΔD	$\bar{x}$, мк ²
I	0	0,55	0,11	0,51	0,10	0,60	0,11
	3	0,59	0,11	0,63	0,11	0,76	0,13
	6	0,57	0,11	0,58	0,11	0,63	0,11
II	2	0,36	0,08	—	—	0,37	0,08
	5	0,45	0,09	0,40	0,09	0,32	0,08
	8	0,41	0,09	0,42	0,09	0,43	0,09

созревания эмульсий, сенсibilизированных NH₄Au(CNS)₂ при избытке CNS⁻, не происходит сколько-нибудь существенного изменения размеров площадей проекции эмульсионных микрокристаллов.

6. Подводя итог полученным результатам, приходим к выводу, что при сенсibilизации эмульсий комплексной солью NH₄Au(CNS)₂ в присутствии ионов CNS⁻, вводимых в обычных количествах (рекомендуемых Козловским и Мюллером), взаимодействия CNS⁻ с AgBr не происходит. При введении CNS⁻ в значительно больших количествах, при которых возможно замещение Br⁻ решетки бромистого серебра на CNS⁻, наблюдается некоторое соответствие между количеством вступающего в реакцию CNS⁻ и повышением чувствительности слоя. Однако полного параллелизма между этими двумя процессами установить не удалось.

Таким образом, следует, по-видимому, признать, что вопреки мнению, неоднократно высказывавшемуся в литературе, роль CNS⁻ ионов не связана с их растворяющим действием. Более вероятно, что ионы CNS⁻ влияют на скорость разложения вводимого в эмульсию неустойчивого комплексного иона [Au(CNS)₂]⁻, как это следует из работы Бьеррума и Киршнера [11].

Возможно также, что ионы CNS⁻ играют роль восстановителя ионов золота до металла. Эта последняя реакция была использована Брукером и Казимиром [12] для получения металлического золь золота.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие бромистого серебра с роданистым аммонием в условиях, близких к условиям синтеза эмульсий.

Показано, что соотношение между равновесными концентрациями Br⁻ и CNS⁻ в растворе соответствует вытекающему из закона действия масс соотношению произведений растворимости AgBr и AgCNS.

2. Показано, что при концентрациях ионов CNS⁻, обычно применяемых при сенсibilизации эмульсий посредством комплексной соли NH₄Au(CNS)₂, не может происходить взаимодействия между AgBr и CNS⁻.

3. Установлено, что при введении CNS⁻ в больших концентрациях, чем это принято в практике, наблюдается некоторое соответствие между количеством ионов CNS⁻, вступающих в обменную реакцию с AgBr, и повышением чувствительности слоя. Однако полного параллелизма между этими двумя процессами не наблюдается.

4. Показано, что присутствие CNS⁻ в концентрациях 2,55·10⁻³ — 2,62·10⁻² M при длительном химическом созревании эмульсий не влечет за собой увеличения размеров микрокристаллов AgHal.

5. Высказано предположение, что при сенсibilизации эмульсий золотом роль CNS⁻ заключается в регулировании скорости разложения комплексного иона золота до металла и в восстановительных функциях, а не в действии его как растворителя AgBr.

* * *

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность кандидату химических наук С. Г. Богданову и профессору Г. П. Фаерману за советы и интерес, проявленный к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Koslowsky. Z. wiss. Phot., 1951, 46, 65.
2. А. Л. Картужанский. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 6.
3. И. Р. Протас, Ю. А. Кракау. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 270.
4. F. A. Hamm, J. F. Comer. J. Appl. Phys., 1954, 24, 1495.
5. W. Jaenike. Z. Elektrochem., 1954, 57, 843.
6. Landolt-Bernstein. Phys.-chem. Tabellen.
7. Дж. Г. Йоу. Фотометрический химический анализ, т. 1. Колориметрия. М., ОНТИ, 1935, стр. 306.
8. И. Р. Протас, В. В. Воробьева, Ю. А. Кракау, П. Х. Прусс. Успехи научной фотографии, т. 1, 1951, стр. 74.
9. B. H. Carroll, D. Hubbard. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1931, 7, 811.
10. П. Х. Прусс. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 121.
11. N. Bjerrum, A. Kirschner. Der Kön. Danske Videnskab. Selskab. Skriftten u. Roecke Nat. of Math. aft., 1918, 5, 1.
12. L. Brouckere, J. de Casimir. Bull. Soc. chim. Belges, 1948, 57, 515.

Н. А. НОВИКОВ, Н. С. ГАФУРОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ
НА ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ,
СЕНСIBILИЗИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ

В вопросе о влиянии сернистых сенсibilизаторов на сенсibilизируемость эмульсий солями золота единого мнения в литературе не имеется. В одной из ранних работ Штейгмана [1] установлено, что применение солей золота делает излишним и даже вредным присутствие сернистых сенсibilизаторов. В соответствии с этим выводом находится указание Леермейкера, Хевитсона и Джеймса [2] о большей чувствительности сенсibilизированных золотом эмульсий, синтезированных на малоактивных желатинах, по сравнению с эмульсиями, изготовленными на активных желатинах. Уоллер, Коллинз и Додд [3], напротив, наблюдали в некоторых случаях возрастание светочувствительности эмульсий, сенсibilизированных золотом, при наличии в них серусодержащих соединений. Ото и Совенье [4] пришли к заключению, что в обычных сенсibilизированных золотом эмульсиях имеет место только комбинированная сернисто-золотая сенсibilизация, более эффективная, чем золотая или сернистая сенсibilизация, применяемые в отдельности.

Целесообразность использования в некоторых случаях смешанной сенсibilизации признает и Штейгман [5]. Он обнаружил, что, меняя соотношение вводимых тиосульфата натрия и золота, можно значительно изменять контраст и чувствительность эмульсий. Однако Штейгман считает, что действие смеси соли золота и тиосульфата, как сенсibilизирующего агента, менее эффективно, чем одной соли золота.

Методика

Для опытов использовалась мелкозернистая йодобромосеребряная эмульсия безаммиачного типа. С целью исключения влияния примесей, заносимых промывной водой, эмульсия после первого созревания и студения не промывалась. Значение pVg эмульсии в конце физического созревания устанавливалось равным 2,85.

Для проведения второго созревания от застуженной эмульсии отбиралось по пять равных образцов. После расплавления и достижения температуры созревания 60° в образцы вводились возрастающие количества раствора тиосульфата натрия и равные объемы раствора роданида золота. В процессе второго созревания от всех образцов эмульсии отбирались пробы, которые поливались на подслоенные задубленной желатиной стекла. Всего от каждого образца отбиралось по 8—10 проб. Интервалы времени между отборами проб согласовывались с продолжи-

тельностью достижения максимальной чувствительности данной эмульсии и находились обычно в пределах 5—30 мин. Политые пластинки сушились и подвергались сенситометрическому испытанию. Пластинки экспонировались в сенситометре ФСР-4 и проявлялись в проявителе Агфа-12. По проявленным сенситограммам определялась оптическая плотность вуали, коэффициент контрастности и светочувствительность. В качестве критерия светочувствительности использовалась оптическая плотность $D = D_0 + 0,2$. Величина светочувствительности сокращенно обозначается $S_{0,2}$. Для каждого образца эмульсии строились кривые зависимости светочувствительности от времени второго созревания и определялись значения максимальной светочувствительности («потолок» светочувствительности) $S_{0,2}^{max}$ и время ее достижения t_{max} .

Результаты опытов

Для опытов синтезировались эмульсии на четырех желатинах, различающихся содержанием природных сенсibilизирующих веществ (ускорителей). Количество этих веществ, выраженное в миллиграммах кристаллического тиосульфата на 100 г желатины, составляло: 0,5; 1,0; 5 и 15.

На рис. 1 показаны кривые изменения максимальной чувствительности эмульсий, сенсibilизированных различными

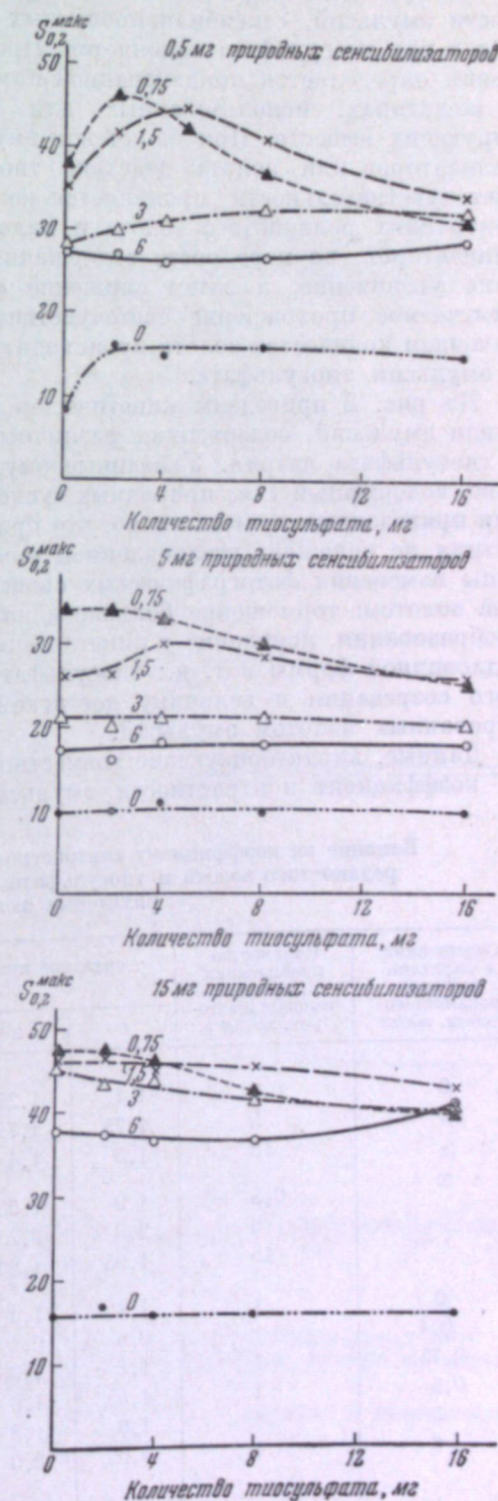


Рис. 1. Зависимость максимальной светочувствительности эмульсии, сенсibilизированной различными количествами роданида золота, от содержания тиосульфата натрия, в случае разных образцов желатин.

Цифры у кривых обозначают количество в миллилитрах раствора роданида золота в 1 кг эмульсии. Указанное на графиках содержание тиосульфата и природных сенсibilизаторов выражено в миллиграммах кристаллического тиосульфата натрия на 100 г желатины.

количествами золота, в зависимости от содержания в них тиосульфата натрия для случая трех из указанных желатин.

Из приведенных результатов следует, что «потолок» светочувствительности эмульсий, сенсibilизированных золотом, с изменением содержания в них тиосульфата изменяется. При этом характер указанного изменения определяется концентрацией в эмульсии соли золота и содержанием в желатинах, использованных для синтеза, природных сенсibilизирующих веществ. При наличии в эмульсии больших количеств сенсibilизаторов или золота действие тиосульфата натрия на «потолок» светочувствительности проявляется незначительно. При небольших концентрациях роданистого золота и малом содержании природных сенсibilизаторов, по мере роста содержания тиосульфата, наблюдается сначала увеличение, а затем снижение «потолка» светочувствительности. Отмечаемое прохождение светочувствительности через оптимум с увеличением количества золота происходит при увеличенных концентрациях в эмульсии тиосульфата.

На рис. 2 приведены кинетические кривые светочувствительности и вуали эмульсий, содержащих различные количества роданистого золота и тиосульфата натрия. Указанные эмульсии синтезировались на желатине, содержащей 1 мг природных «ускорителей» на 100 г. Из рассмотрения приведенных кривых видно, что присутствие в эмульсии тиосульфата натрия не искажает установленной нами ранее [6] специфической картины изменения фотографических свойств во втором созревании, даваемой золотом: торможение большими количествами золота процесса вуалобразования, появление у кинетических кривых светочувствительности седловидной формы и т. д.; тиосульфат влияет только на скорость второго созреваания и величину достигаемой чувствительности сенсibilизированных золотом эмульсий.

Данные, характеризующие совместное действие тиосульфата и золота на коэффициент контрастности эмульсий, синтезированных на различ-

Влияние на коэффициент контрастности совместного присутствия роданистого золота и тиосульфата натрия при использовании различных желатин

Содержание в эмульсии раствора роданистого золота, мг/кг	Количество в желатинах природных сенсibilизаторов, мг/100 г	γ эмульсий при содержании в них тиосульфата натрия, мг/100 г эмульсии				
		0	2	4	8	16
0	0,5	1,1	1,25	1,45	1,65	1,65
»	5	1,75	1,7	1,8	1,6	1,75
»	15	1,5	1,4	1,5	1,55	1,6
3	0,5	1,9	1,95	2,0	1,95	1,95
»	5	2,3	2,25	2,25	2,25	2,15
»	15	1,95	1,85	1,85	1,85	1,85
0	1	1,2	1,4	1,6	1,65	1,65
0,4	1	0,8	0,1	1,2	1,25	1,25
0,75	1	1,2	1,35	1,35	1,3	1,35
0,5	1	1,55	1,6	1,55	1,55	1,65
3	1	1,8	1,8	1,7	1,75	1,85
6	1	2,05	2,0	1,9	2,0	1,95

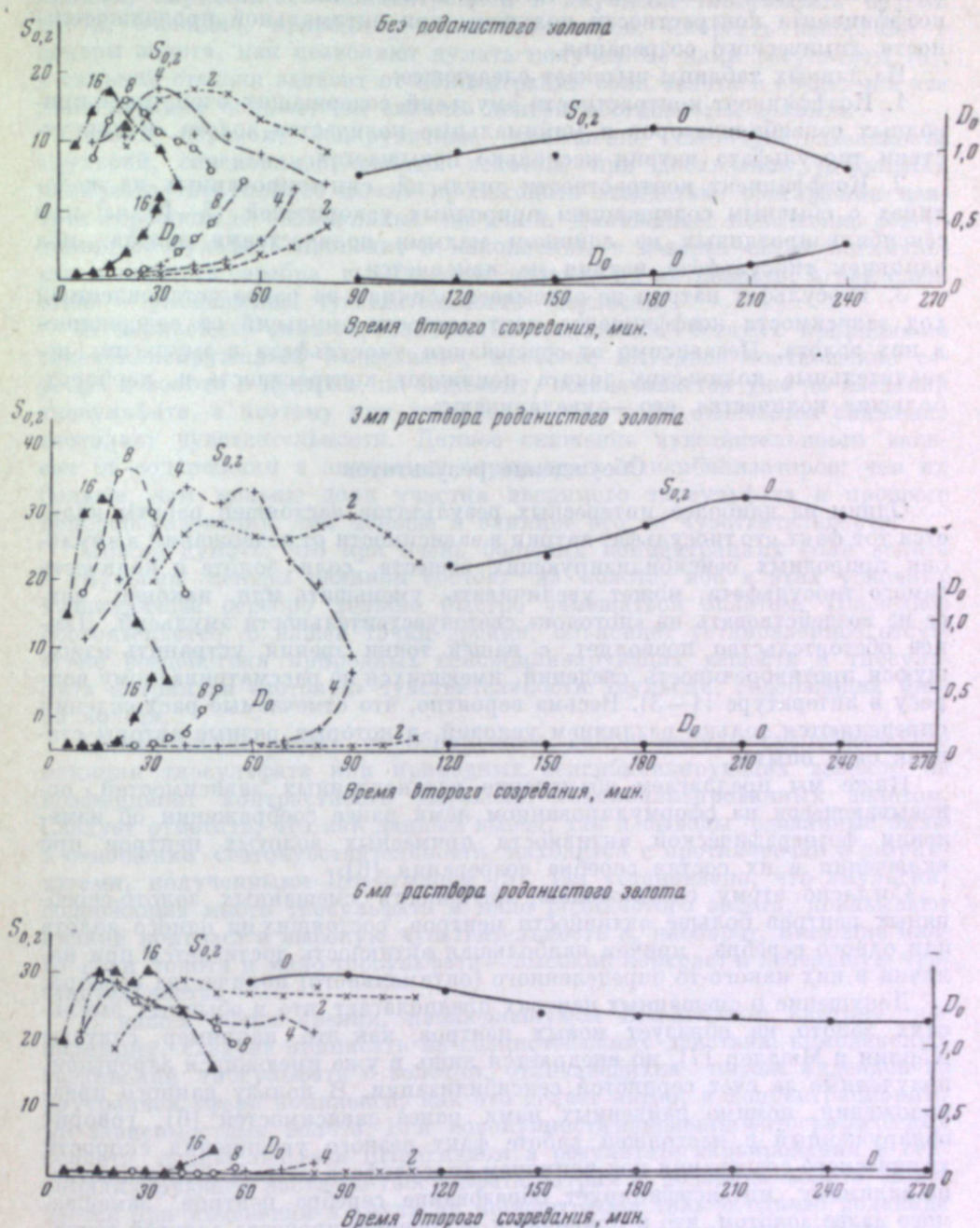


Рис. 2. Кинетические кривые изменения светочувствительности и вуали эмульсий, сенсibilизированных различными количествами тиосульфата натрия и роданида золота.

Цифры у кривых обозначают содержание тиосульфата натрия, выраженное в миллиграммах на 100 г желатин.

ных желатинах, приведены в таблице. Включенные в таблицу значения коэффициента контрастности получены при оптимальной продолжительности химического созревания.

Из данных таблицы вытекает следующее:

1. Коэффициент контрастности эмульсий, содержащих очень мало природных сенсibilизаторов и минимальные количества золота, в присутствии тиосульфата натрия несколько повышается.

2. Коэффициент контрастности эмульсий, синтезированных на желатинах с обычным содержанием природных ускорителей (5—10 мг) или сенсibilизированных не слишком малыми количествами золота, под влиянием тиосульфата натрия не изменяется.

3. Тиосульфат натрия не оказывает влияния на ранее установленный ход зависимости коэффициента контрастности эмульсий от содержания в них золота. Независимо от содержания тиосульфата в эмульсии, незначительные количества золота понижают контрастность и, наоборот, большие количества его — увеличивают.

Обсуждение результатов

Одним из наиболее интересных результатов настоящей работы является тот факт, что тиосульфат натрия в зависимости от содержания в эмульсии природных сенсibilизирующих веществ, соли золота и количества самого тиосульфата, может увеличивать, уменьшать или, наконец, вовсе не воздействовать на «потолок» светочувствительности эмульсий. Данное обстоятельство позволяет, с нашей точки зрения, устранить кажущуюся противоречивость сведений, имеющих по рассматриваемому вопросу в литературе [1—3]. Весьма вероятно, что отмечаемые расхождения определяются только различием условий, в которых разные авторы ставили свои опыты.

Ниже мы предлагаем объяснение установленных зависимостей, основывающееся на сформулированном нами ранее соображении об изменении фотографической активности примесных золотых центров при включении в их состав серебра созревания [6].

Согласно этому соображению, активность смешанных золото-серебряных центров больше активности центров, состоящих из одного золота или одного серебра, причем наибольшая активность достигается при наличии в них какого-то определенного (оптимального) количества серебра.

Допущение о смешанных центрах предполагает, что в обычных эмульсиях золото не образует новых центров, как это, например, считают Хёрли и Мюллер [7], но внедряется лишь в уже имеющиеся зародыши, полученные за счет сернистой сенсibilизации. В пользу данного предположения, помимо найденных нами ранее зависимостей [6], говорит обнаруженный в настоящей работе факт резкого увеличения скорости химического созревания под влиянием тиосульфата натрия. Это вещество, по-видимому, интенсифицирует образование серебра центров, замещаемого далее золотом, что и приводит к ускорению процесса золотой сенсibilизации.

Во время роста центров на более поздних стадиях созревания в них, по всей вероятности, удерживается более или менее постоянное соотношение серебра и золота. Это постоянство может сохраняться за счет своего рода устанавливающегося динамического равновесия, определяющегося процессами осаждения на развивающихся центрах металлического серебра и замещения этого серебра золотом и, возможно, отложения на центрах восстанавливаемого золота.

Первый из этих процессов, как показано К. В. Чибисовым с сотрудниками, определяется концентрацией в эмульсии тиосульфата натрия [8] и, очевидно, природных сенсibilизаторов. Скорость внедрения в центры золота, как позволяют думать полученные нами результаты [6], в сильной степени зависит от концентрации соли золота в среде: чем эта концентрация больше, тем сильнее центры обогащаются золотом.

Таким образом, обнаруженное повышение светочувствительности эмульсий, сенсibilизированных золотом, при добавлении небольших количеств тиосульфата может происходить вследствие обогащения центров серебром до оптимальных значений. Дальнейшее повышение содержания тиосульфата приводит к накоплению в центрах сверх оптимальных количеств серебра, вызывающих падение их активности, и как следствие — уменьшение чувствительности эмульсий.

В эмульсиях, синтезированных на желатинах, богатых природными сенсibilизирующими веществами, наиболее выгодное соотношение серебра и золота в центрах, по-видимому, обеспечивается уже до введения тиосульфата, а поэтому при добавлении этой соли отмечается снижение «потолка» чувствительности. Данное снижение чувствительности зависит от содержания в эмульсиях природных сенсibilизаторов: чем их больше, тем меньше доля участия вводимого тиосульфата в процессе центрообразования, тем меньше и влияние его на чувствительность.

Можно думать, что при очень больших концентрациях соли золота в эмульсии центры целиком состоят из золота, ибо в этих условиях возникающее серебро должно быстро замещаться золотом. Последнее обстоятельство, с нашей точки зрения, объясняет установленное отсутствие воздействия природных сенсibilизирующих веществ и тиосульфата натрия на «потолок» чувствительности эмульсии, содержащих много золота.

В настоящей работе не обнаружено какого-нибудь специфического влияния тиосульфата или природных сенсibilизирующих веществ на коэффициент контрастности эмульсий, сенсibilизированных золотом. Следует отметить, что как данный вывод, так и выводы, сделанные выше в отношении светочувствительности, находятся в противоречии с результатами, полученными Штейгманом [5]. Им установлено, что эмульсии, содержащие много тиосульфата и мало роданистого золота, показывают низкий контраст и высокую чувствительность и, наоборот, имеющие много соли золота и мало тиосульфата — высокий контраст и небольшую чувствительность.

С нашей точки зрения, наблюдавшуюся Штейгманом картину, по-видимому, следует приписать не специфическому действию комплексных соединений тиосульфата с золотом, отличающихся числом аддендов во внутренней сфере комплекса, как это делает автор, а концентрационными зависимостями золота. Вся совокупность изменения фотографических свойств, наблюдавшаяся Штейгманом в результате варьирования в сенсibilизирующем растворе тиосульфата натрия и роданида золота, получается при изменении в эмульсии концентрации только одного роданида золота [6]. Указанные зависимости отчетливо видны и из данных, полученных в настоящей работе.

Выводы

1. Показано, что максимальная светочувствительность эмульсий, содержащих мало природных сенсibilизаторов и золота, по мере увеличения в них концентрации тиосульфата натрия, проходит через опти-

мум. В присутствии больших количеств естественных ускорителей или золота действие тиосульфата проявляется незначительно.

2. Установлено, что тиосульфат натрия не нарушает специфической картины изменения фотографических свойств во втором созревании, даваемой золотом (торможение в присутствии больших количеств золота процесса вуалеобразования, расширение при этом ветвей кинетических кривых $S_{0.2}$ и пр.)

3. Обнаружено, что коэффициент контрастности эмульсий, содержащих очень мало природных сенсibilизаторов и золота, в присутствии тиосульфата натрия несколько повышается, а коэффициент контрастности эмульсий, синтезированных с применением обычных желатин или обычных количеств золота, не изменяется.

4. Сделана попытка объяснить найденные зависимости изменением фотографической активности примесных золотых центров при включении в их состав серебра созреваания.

В заключение выражаем благодарность кандидату технических наук А. В. Борицу за ряд ценных советов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Steigman. Brit. J. Phot., 1949, 96, 223.
2. J. A. Leermakers, E. H. Hewitson, E. C. James. Англ. пат. 636234—612, 1939.
3. Waller, Collins, Dodd. Пат. США, 2399083, 1948.
4. A. Hautot, H. Sauvenier. Sci. et ind. phot., 1957, 1.
5. A. Steigman. Sci. et ind. phot., 1953, 24, 179.
6. И. А. Новиков, Н. С. Гафурова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. (в печати).
7. H. Hoerlin, F. W. Mueller. J. Opt. Soc. America, 1950, 40, № 4, 246.
8. К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова. ДАН СССР, 1951, 78, 319.

И. А. НОВИКОВ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ДИСПЕРСНОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ

В настоящее время в литературе твердо установилась точка зрения о том, что во время химического созреваания изменения дисперсности фотографических эмульсий практически не происходит [1—3]. Данное утверждение является бесспорно правильным для сравнительно крупнозернистых эмульсий. Однако для высокодисперсных систем оно может оказаться неверным вследствие повышенной склонности последних к изменению дисперсионных характеристик. Известно, например, что весьма мелкозернистая липпмановская эмульсия при нагревании мутнеет из-за укрупнения ее твердой фазы [4].

Настоящая работа посвящена изучению вопроса об изменении дисперсности мелкозернистых эмульсий во время химического созреваания.

Методика

Опыты проводились на йодобромосеребряной эмульсии безаммиачного типа, содержащей 3 мол. % иодида. Эмульсия синтезировалась на медленной малоактивной желатине.

Процесс изготовления эмульсии состоял из двух эмульсификаций, паузы между ними, введения добавочной желатины, перемешивания с желатиной и студения эмульсии, причем необходимая степень дисперсности эмульсии достигалась изменением режимов первого созреваания. Застудененная эмульсия промывалась, после чего подвергалась химическому созреванию. В процессе химического созреваания от эмульсии отбирались пробы для измерения средней величины эмульсионных кристаллов ($\bar{x}$). По найденным значениям $\bar{x}$ строились кривые: средний размер эмульсионных зерен — длительность второго созреваания. В некоторых случаях пробы отбирались также для определения фотографических свойств.

Политые для определения фотографических свойств слои экспонировались в сенситометре ФСР-4 и проявлялись в проявителе Агфа-12. В качестве критерия светочувствительности использовалась оптическая плотность $D = D_0 + 0,2$.

Определение среднего размера кристаллов ($\bar{x}$) производилось по методу, разработанному П. Х. Прусс [5]. Оно состояло в измерении двух значений оптических плотностей исследуемого слоя, полученных при контакте фотоэлемента и слоя ($D_{\text{бл}}$) и при значительном удалении фотоэлемента от слоя ($D_{\text{дал}}$), расчете разности $\Delta D = D_{\text{дал}} - D_{\text{бл}}$ и определении по найденной разности при помощи кривой $\Delta D = f(\bar{x})$ искомой величины $\bar{x}$.

Результаты опытов

Для выяснения наличия изменения размеров эмульсионных кристаллов за время химического созревания, в течение которого достигается оптимальная светочувствительность грубозернистой и мелкозернистой эмульсий, синтезировались по одному рецепту две эмульсии с $\bar{x} = 0,7$ и $0,05 \mu^2$. Второе созревание изготовленных эмульсий проводилось в соответствии с описанной методикой при 70° .

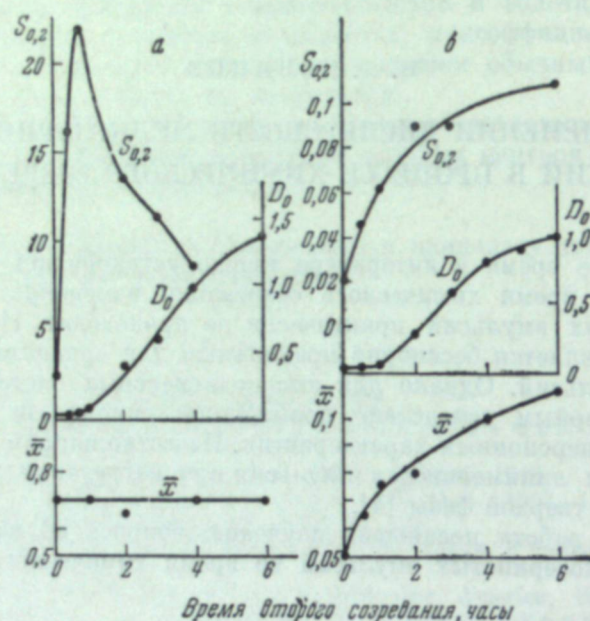


Рис. 1. Зависимость светочувствительности $S_{0.2}$, вуали (D_0) и среднего размера эмульсионных кристаллов ($\bar{x}$) от времени второго созревания. а — грубозернистая эмульсия; б — мелкозернистая эмульсия.

На рис. 1 приведены результаты опыта в виде кривых изменения в процессе химического созревания светочувствительности $S_{0.2}$, вуали D_0 и среднего размера эмульсионных кристаллов $\bar{x}$. Из этих результатов следует, что светочувствительность низкодисперсной эмульсии (рис. 1, а) проходит через максимум, как это и отмечается в литературе [6], в момент времени, соответствующий началу роста вуали. Дисперсность данной эмульсии остается неизменной в течение всего процесса химического созревания.

Светочувствительность высокодисперсной эмульсии (рис. 1, б) за 6 час. созревания еще не достигла максимума, хотя оптическая плотность вуали велика. Средний размер эмульсионных кристаллов за время созревания увеличился с $0,05$ до $0,11 \mu^2$, т. е. более чем в два раза.

Сопоставим прирост светочувствительности, полученный во втором созревании, у эмульсий с неизменяющейся и изменяющейся дисперсностью. У первой эмульсии $S_{0.2}$ повышается с 2,5 до 22 ед. ГОСТ, т. е. в 9 раз, а у второй — с 0,02 до 0,11, т. е. 5,5 раз. Фактор светочувствительности, представляющий собой отношение светочувствительности к среднему размеру эмульсионных кристаллов $\frac{S_{0.2}}{\bar{x}}$, для разбираемых эмульсий соответственно составляет 31 и 1. Большое различие в последних

числах можно трактовать, как указание на плохую восприимчивость к химической сенсibilизации эмульсии с изменяющейся дисперсностью.

Были поставлены опыты по изучению действия различных факторов на обнаруженное укрупнение эмульсионных зерен в процессе химического созревания. Для выявления влияния температуры второго созревания

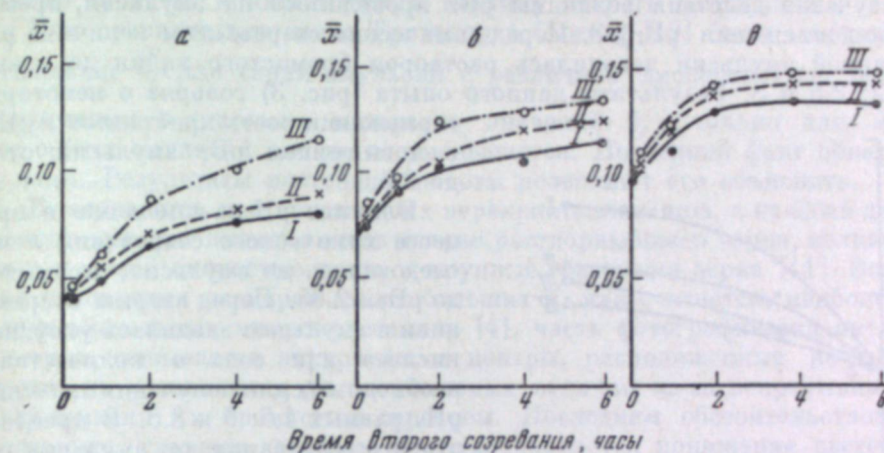


Рис. 2. Зависимость среднего размера эмульсионных кристаллов ($\bar{x}$) мелкозернистых эмульсий различной дисперсности (эмульсии а, б, в) от времени второго созревания при различных температурах. I — 55° ; II — 65° ; III — 75° .

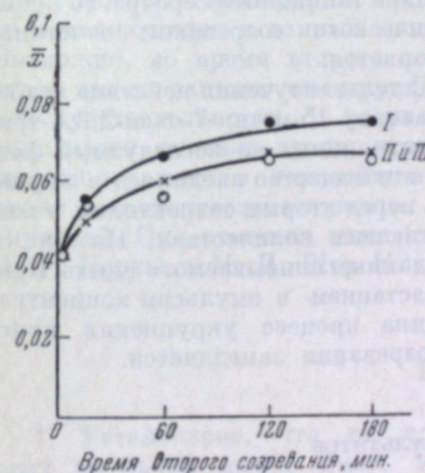


Рис. 3. Влияние концентрации ионов брома на изменение среднего размера эмульсионных кристаллов ($\bar{x}$) в зависимости от времени второго созревания. Значения pH: I — 2,0; II — 2,5; III — 3,0.

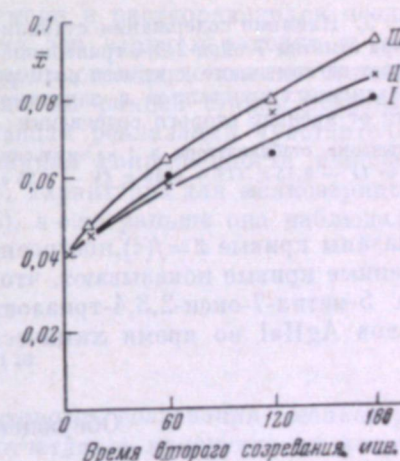


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода на изменение среднего размера эмульсионных кристаллов ($\bar{x}$) в зависимости от времени второго созревания. Значения pH: I — 4,5; II — 6,0; III — 8,5.

синтезировались три эмульсии а, б и в со средним размером эмульсионных кристаллов $\bar{x} = 0,04$; $0,07$ и $0,09 \mu^2$. Второе созревание эмульсий проводилось соответственно при 55 , 65 и 75° .

Результаты опыта, приведенные на рис. 2, показывают, что с понижением дисперсности эмульсий прирост $\bar{x}$ во втором созревании уменьшается.

С повышением температуры созревания скорость роста эмульсионных кристаллов увеличивается. Укрупнение зерен AgHal наиболее интенсивно происходит на первой стадии созревания, а затем оно замедляется. Указанное замедление наступает тем раньше, чем ниже дисперсность в созреваемой эмульсии.

Изучение действия величины pVg проводилось на эмульсии, промытой до достижения $pVg \geq 3$. Перед химическим созреванием величина pVg указанной эмульсии доводилась раствором бромистого калия до значений 2; 2,5 и 3. Результаты данного опыта (рис. 3) говорят о некотором торможении роста кристаллов AgHal с повышением pVg эмульсий от 2 до 2,5.

Влияние pH на изменение в процессе химического созревания $\bar{x}$ исследовалось на эмульсии, промытой до $pVg = 2,65$. Перед вторым созреванием в эмульсию вводилась уксусная кислота или сода в количествах, необходимых для получения значений pH, равных 4,5; 6 и 8,5. В процессе второго созревания от эмульсии отбирались пробы для определения $\bar{x}$.

Из результатов данного опыта, приведенных на рис. 4, видно, что с повышением pH эмульсии рост кристаллов галоидного серебра во время химического созревания отчетливо ускоряется.

С целью изучения действия стабилизатора 5-метил-7-окси-2,3,4-триазоиндолина на исследуемый фактор это вещество вводилось в эмульсию перед вторым созреванием в возрастающих количествах. На рис. 5

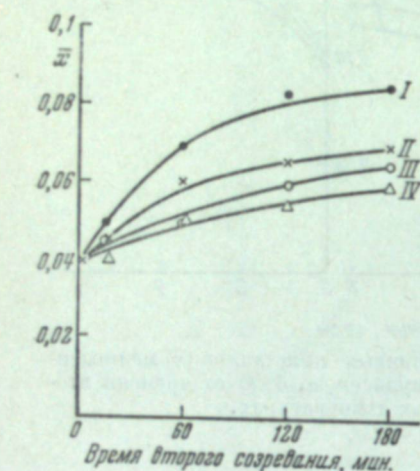


Рис. 5. Влияние содержания стабилизатора 5-метил-7-окси-2,3,4-триазоиндолина на изменение среднего размера эмульсионных кристаллов в зависимости от времени второго созревания

Содержание стабилизатора в 1 кг эмульсии: I — 0; II — 0,15 г; III — 0,45 г; IV — 1,35 г.

показаны кривые $\bar{x} = f(\tau)$, построенные по данным описываемого опыта. Приведенные кривые показывают, что с возрастанием в эмульсии концентрации 5-метил-7-окси-2,3,4-триазоиндолина процесс укрупнения кристаллов AgHal во время химического созревания замедляется.

Обсуждение результатов

Тот факт, что все изученные нами факторы, как оказалось, воздействуют на обнаруженное укрупнение эмульсионных зерен во время химического созревания в том же направлении, в каком они влияют на дисперсность эмульсии и в первом созревании [1, 2, 7—9], позволяет считать, что в основе этого явления лежит перекристаллизация.

Считается, что при химическом созревании не может быть заметного изменения дисперсности эмульсии за счет перекристаллизации, вследствие недостаточного содержания в них на данной стадии синтеза растворителей галоидного серебра [1]. Наши опыты показали, что сказанное справедливо только для эмульсий, имеющих довольно крупные микрокристаллы. С уменьшением размеров кристаллов бромистого серебра их растворимость резко возрастает [2], поэтому для обеспечения значитель-

ного изменения дисперсности мелкозернистых эмульсий, по-видимому, достаточно тех небольших количеств растворителей, которые имеются во втором созревании. Бесспорно, что изменение дисперсности во втором созревании оказывает влияние на структурные характеристики эмульсии; однако можно ожидать, что оно воздействует также и на их фотографические свойства и кинетическую картину второго созревания.

Уже сравнительно давно Тривелли и Смитом [10] было замечено, что отношение $\frac{S}{\bar{x}}$ для серии эмульсий с различной дисперсностью остается постоянным в широком интервале значений $\bar{x}$, и только для мелкозернистых эмульсий оно резко уменьшается. Последний факт обнаружен и нами. Результаты настоящей работы позволяют его объяснить.

В эмульсиях, претерпевающих перекристаллизацию, в каждый данный момент времени имеются очень мелкие, растворяющиеся зерна, мелкие зерна с нулевой скоростью роста и крупные, растущие зерна [11]. Вследствие увеличения размеров самых больших и, как считается, наиболее светочувствительных микрокристаллов [4], часть фотографически активных центров оказывается внутри их, а центры, расположенные на поверхности, не развиваются до оптимальных величин из-за непрерывного заволакивания их бромистым серебром. Последним обстоятельством, по-видимому, главным образом и обуславливается понижение светочувствительности мелкозернистых эмульсий; однако, как нам кажется, есть еще и другая причина.

Существует мнение, что рост примесных центров ускоряется при некотором растворении поверхности микрокристаллов AgHal [12]. Такие условия в мелкозернистых эмульсиях имеются на мелких зернах, не изменяющихся в данный момент времени и растворяющихся позднее. Возможно, во время второго созревания эти зерна переходят в состав вуали много раньше, чем крупные микрокристаллы достигают оптимальной чувствительности. В результате уже на ранней стадии созревания появляется плотная вуаль, препятствующая реализации чувствительности, получаемой в дальнейшем. Указанная сопряженность изменения вуали и светочувствительности, видимо, характерна для мелкозернистых эмульсий. Она отмечена нами (рис. 1, б), а еще раньше она наблюдалась И. Р. Протас и М. И. Шор [13].

Выводы

1. Установлено, что во время второго созревания мелкозернистых эмульсий может иметь место отчетливое изменение их дисперсности.
2. Обнаружено, что укрупнение эмульсионных кристаллов во втором созревании интенсифицируется с повышением дисперсности эмульсии, повышением pH среды, при увеличении температуры созревания, с уменьшением pVg эмульсии и содержания в ней стабилизатора 5-мети-л-7-окси-2,3,4-триазоиндолина.
3. Обсуждена возможность влияния обнаруженного изменения дисперсности в процессе химической сенсibilизации эмульсий на их фотографические свойства и кинетическую картину второго созревания.

В экспериментальной части данной работы принимала участие М. П. Михайлова.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чибисов. Фотохим. пром-сть, 1934, 2, № 3, 6.
2. К. С. Ляликов. Теория фотографических процессов. М., Госкиноиздат, 1947.
3. Я. М. Катушев, В. И. Шеберстов. Основы теории фотографических процессов. М., Изд-во «Искусство», 1954.
4. К. Миз. Теория фотографического процесса. М., Гос. изд. технико-теор. лит., 1949.
5. П. Х. Прусс. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1959, 4, 121.
6. А. А. Михайлова, И. М. Ратнер, А. А. Титов, К. В. Чибисов. ЖФХ, 1953, 27, 866.
7. В. Н. Жарков, Е. П. Добросердова. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 250.
8. Г. П. Фаерман, К. А. Августинович. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 1, 176.
9. V. Jones. Z. wiss. Phot., 1955, 50, № 1, 138.
10. A. R. N. Trivelli, W. F. Smith. Phot. J., 1939, 79, 330.
11. К. С. Ляликов. ДАН СССР, 1946, 52, 429.
12. К. В. Чибисов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 372.
13. И. Р. Протас. Рефераты докладов на совещании по химии фотографических эмульсий. Изд-во АН СССР, 1956; М. И. Шор. Там же.

Н. И. КИРИЛЛОВ, Ю. Г. ЧИКИШЕВ, В. Л. ЗЕЛИКМАН

НЕПРЕРЫВНЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Синтез фотографических эмульсий при производстве светочувствительных кинофотоматериалов принадлежит к наиболее сложным процессам тонкой химической технологии [1]. В результате исследований, проведенных в течение последних лет, технология процесса синтеза эмульсий была значительно усовершенствована и механизирована. Начали разрабатываться и находить применение новые способы перехода от первого созревания ко второму. Так, например, выделение твердой фазы эмульсии после ее первого созревания путем сульфатного осаждения, седиментации, центрифугирования [2], тонкослойного сепарирования [3], коагуляции, при пониженном pH эмульсий с производными желатинины [4], обратимой агрегации [5] и другими способами создает возможности производства тонкослойных черно-белых и цветных светочувствительных материалов, позволяющих упростить процесс обработки. Хотя эти работы имеют важное значение, но коренное решение вопроса состоит в использовании непрерывных процессов. Действительно, непрерывные процессы, сравнительно с обычными периодическими процессами, имеют большие технологические и экономические преимущества, которые будут рассмотрены ниже.

В литературе опубликованы работы, посвященные теоретическому и экспериментальному исследованию непрерывного процесса синтеза фотографических эмульсий [6—9]. В настоящей статье при установлении рационального построения данного процесса мы исходим из особенностей его отдельных стадий и учета общих теоретических данных о различных видах непрерывных процессов [10—15]. Последние, если в них протекают односторонние гомогенные реакции, скорости которых для обычного периодического процесса определяются уравнением $\frac{dc_1}{dt} = kf(c_1)$, для установившегося состояния характеризуются следующими общими уравнениями [11].

Непрерывные процессы в одном растворе:

$$Kf(c_1) + \frac{W}{V}c_1 - \frac{a}{V} = 0;$$

непрерывные проточные процессы:

$$Kf(c_{1m}) + \frac{W}{V}c_{1m} - \frac{Wc_{1(m-1)} + a_m}{V} = 0;$$

непрерывные противоточные процессы:

$$Kf(c_{im}) + \frac{W_1 + W_2}{V} c_{1m} - W_1 c_{1(m-1)} + \frac{W_2 c_{1(m+1)} + a_m}{V} = 0.$$

В приведенных уравнениях: c_1 — концентрация одного из исходных компонентов; a — скорость его поступления в реакционные аппараты; W — скорость поступления и перетекания раствора; W_1 и W_2 — скорость поступления и перетекания раствора, соответственно, в прямом и противоположном направлениях в противоточных процессах; V — объем раствора в реакционных аппаратах; m — порядковый номер аппарата; K — константа скоростей протекающих реакций и процессов.

На основании решения и анализа указанных выше уравнений нетрудно прийти к выводу, что как для первого, так и для второго созревания фотографических эмульсий наиболее рационально применение непрерывного проточного процесса. Этот вывод вытекает из анализа эффективности непрерывного процесса $E_{\text{непр}}$, понимая под ней отношение средней производительности реакционных аппаратов одинакового объема, используемых при равной завершенности протекающих реакций в условиях непрерывного $W_{\text{ср. непр}}$ и периодического $W_{\text{ср. пер}}$ процесса. Исходя из данного определения, эффективность непрерывного проточного процесса представляется математически следующим выражением:

$$E_{\text{непр. прям}} = \frac{W_{\text{ср. непр}}}{W_{\text{ср. пер}}} = \frac{f(c_{in}) \int_{c_{in}}^{c_1} \frac{dc_1}{f(c_{in})}}{n \frac{(c_{1n} - c_{1(n-1)})}{\eta}} + \frac{f(c_{in}) K t_0}{n \frac{(c_{1(n-1)} - c_{in})}{\eta_0}}$$

где n — число реакционных аппаратов.

В приведенном выражении первый член является коэффициентом полезного действия η непрерывно действующего аппарата по А. И. Плановскому [13], или его объемной производительностью θ по Мак-Муллину и Веберу [10], а второй член η_0 характеризует собой излишнюю затрату времени t_0 в периодически действующих аппаратах на их загрузку-разгрузку, доведение реакционной массы до заданной температуры и т. п. операции. Для обычных односторонних реакций, например первого и второго порядка, коэффициент полезного действия η повышается с увеличением числа реакционных аппаратов в проточном процессе, приближаясь в пределе к единице при бесконечно большом числе аппаратов [10, 13]. Однако практическое наличие второго члена η_0 показывает, что эффективность непрерывного процесса в экономическом отношении может быть и значительно больше обычных периодических процессов, вследствие наличия в последних излишней затраты рабочего времени на загрузку и разгрузку аппаратов и т. п.

Процесс синтеза эмульсий разделяется на ряд стадий.

Первая стадия включает эмульсификацию и непосредственно следующие за ней первое (физическое) созревание, в результате которого происходит формирование эмульсионных микрокристаллов требуемых размеров.

Исходя из теоретических соображений [11], стадию эмульсификации и первого созревания наиболее целесообразно проводить в условиях непрерывного проточного процесса. Применение в данном случае непрерывного процесса в одном реакционном аппарате с перемешиванием реакционной массы [7, 8] не может быть признано рациональным, в особен-

ности для негативных эмульсий, поскольку при этих условиях можно ожидать «проскоков» недостаточно созревшей эмульсии в готовый полу-продукт.

Вторая стадия синтеза представляет собой подготовку эмульсии для второго созревания. Она может осуществляться путем отмывки из застудненной эмульсии растворимых солей и аммиака, их химического связывания и нейтрализации, или, наоборот, выделения из эмульсии ее твердой фазы упомянутыми выше способами.

Как уже отмечалось, следует признать наиболее рациональным осуществление более строгого перехода от первого созревания ко второму путем выделения из эмульсии микрокристаллов галогенидов серебра, поскольку это дает возможность получать более низкое отношение веса желатины к весу серебра ρ , более высокую концентрацию галогенидов серебра c_{AgHal} и тем самым осуществлять полив тонкослойных светочувствительных материалов [18] с использованием различных коллоидных сред [19].

Вместе с тем для некоторых типов массовых эмульсий следует считать вполне целесообразным применение метода нейтрализации и химического связывания солей. Этот метод может иметь особенно широкое применение при синтезе безаммиачных позитивных [76] и фотобумажных эмульсий [20]. При использовании его для синтеза негативных эмульсий целесообразно выделять твердую фазу эмульсии после ее второго созревания или даже после оптической сенсibilизации [16], с группированием при этом эмульсионных микрокристаллов по определенным классам [9] или без группирования.

Третьей стадией синтеза является второе (химическое) созревание. В технологическом отношении второе созревание целесообразно осуществлять, как и первое, в условиях непрерывного проточного процесса [6]. Использование для второго созревания наиболее однородных эмульсионных микрокристаллов, группирование которых по размерам осуществляется при осаждении твердой фазы [9], дает возможность провести наиболее эффективно их химическую и золотую сенсibilизацию, исключая при этом недозревание одних или, соответственно, перезревание других эмульсионных микрокристаллов, различающихся по размерам (соблюдение принципа «кинетической однородности» [5]). Таким образом, при указанных условиях можно ожидать наибольшего повышения светочувствительности синтезируемых эмульсий. В данном случае необходимо обратить внимание на диспергирование выделенной твердой фазы перед ее вторым созреванием, имея в виду возможную временную конгломерацию микрокристаллов, для исключения которой целесообразно диспергировать эмульсию в поле ультразвуковых колебаний [17].

Наконец, четвертая стадия синтеза представляет собой подготовку эмульсии к поливу. В этой стадии проводится оптическая сенсibilизация (если она применяется) и вводятся в эмульсию различные специальные добавки, обеспечивающие достижение требуемых фототехнических, физико-химических и коллоидных свойств получаемых светочувствительных слоев. Особенности данной стадии синтеза показывают рациональность проведения ее также в условиях непрерывного проточного процесса. Следует отметить, что в условиях использования отдельных фракций микрокристаллов исходных фотографических эмульсий, разделенных на определенные группы по их размерам [9], теоретически представляется возможным осуществить наиболее эффективно их золотую и оптическую сенсibilизацию, исходя из их гранулометриче-

ской однородности. Получение в этом случае требуемых градационных свойств может достигаться соответствующим смещением разных групп микрокристаллов непосредственно перед поливом. В случае применения при синтезе эмульсий процесса промывки (при переходе от первого созревания ко второму или, при использовании метода нейтрализации, после второго созревания), последний наиболее рационально осуществить по схеме противоточного процесса [6, 11].

На рис. 1 и 2 приводятся общие схемы рационального построения непрерывного процесса синтеза фотографических эмульсий. Первая схема (рис. 1) предусматривает выделение твердой фазы эмульсии после первого созревания, с разделением эмульсионных микрокристаллов на определенные группы. Эта схема представляется наиболее перспективной. Для ее осуществления можно применять непрерывный процесс седиментации [9], или последовательное непрерывное центрифугирование эмульсии через ряд центрифуг или сепараторов, или другие способы. Такие же виды непрерывных процессов для отдельных стадий синтеза эмульсий целесообразно использовать и во второй схеме (рис. 2), когда применяется выделение твердой фазы эмульсии после ее второго созревания, или после оптической сенсibilизации.

Понятно, что аппаратное и технологическое оформление различных стадий рассмотренных схем может быть различным. Однако во всех случаях возможно применение широкой механизации и автоматизации процесса, например поддержание в различных аппаратах требуемой температуры, pH и rAg эмульсии, ее электропроводности и др., с соответствующим регулированием этих параметров скоростью подачи исходных растворов и добавок в аппараты через электромагнитные или импульсные дозаторы и т. п.

Проведенное выше общее рассмотрение условий рационального построения отдельных стадий непрерывного процесса синтеза фотографических эмульсий дает основание предполагать, что при его практическом использовании эмульсионеры получат новые возможности для достижения требуемых характеристик светочувствительных слоев. В частности, следует отметить использование дробной эмульсификации и введение различных добавок во время первого и второго созревания эмульсий в разных секциях эмульсионных аппаратов. Можно также указать и на некоторые особенности практического проведения непрерывного процесса синтеза эмульсий. При получении мелкозернистых контрастных эмульсий применяется быстрая эмульсификация. Для получения такого типа эмульсии, при прочих равных условиях, непрерывный процесс первого созревания следует проводить при большой относительной скорости перетекания эмульсии по отношению к объему эмульсии в аппаратах, с поступлением исходных растворов в один первый аппарат. Наоборот, для получения эмульсий с разнообразными по размерам эмульсионными микрокристаллами, что является характерным для мало контрастных негативных эмульсий, применяется дробная или продолжительная эмульсификация, с поступлением исходных растворов в разные аппараты секции первого созревания, при относительно малой скорости перетекания эмульсии через аппараты.

Важное значение имеет установление требуемых объемов эмульсионной аппаратуры для отдельных стадий непрерывного процесса синтеза эмульсий и увязка его с объемами производства по различным типам эмульсий. Так, для массовых сортов позитивных эмульсий объем аппаратуры должен быть значительно большим, чем для негативных эмульсий. Вследствие этого надо считать рациональным осуществление несколь-

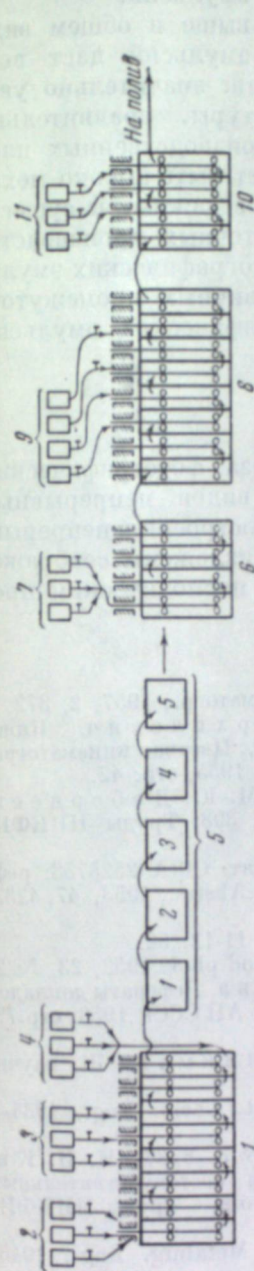


Рис. 1. Общая схема непрерывного процесса синтеза фотографических эмульсий с выделением твердой фазы после первого созревания.

1 — многоосеционный аппарат первого созревания; 2 — исходные растворы; 3 — дополнительные растворы; 4 — растворы для нейтрализации эмульсии; 5 — аппараты для осаждения и разделения твердой фазы эмульсии по группам микрокристаллов; 6 — аппарат для диспергирования твердой фазы эмульсии; 7 — исходные материалы; 8 — многоосеционный аппарат второго созревания; 9 — растворы со специальными добавками; 10 — аппарат для смешивания эмульсий и подготовки их к поливу; 11 — растворы со специальными добавками перед поливом.

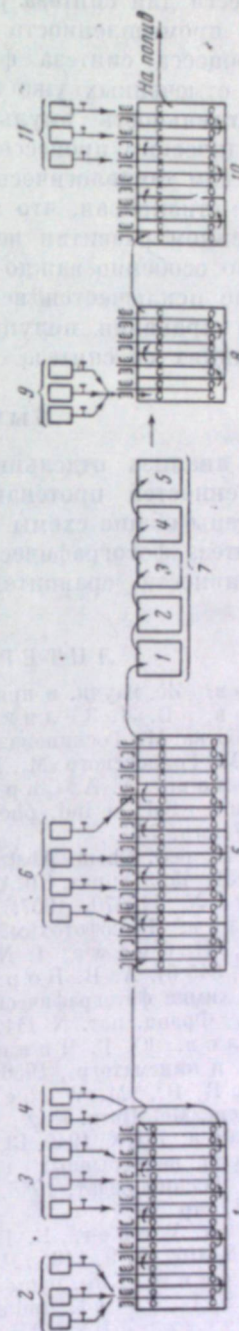


Рис. 2. Общая схема непрерывного процесса синтеза фотографических эмульсий с выделением твердой фазы после второго созревания.

1 — многоосеционный аппарат первого созревания; 2 — исходные растворы; 3 — дополнительные растворы; 4 — растворы для нейтрализации эмульсии; 5 — многоосеционный аппарат второго созревания; 6 — аппараты со специальными добавками; 7 — аппараты для осаждения и разделения твердой фазы эмульсии по группам микрокристаллов; 8 — аппарат для диспергирования твердой фазы эмульсии; 9 — исходные материалы; 10 — аппарат для смешивания эмульсий и подготовки их к поливу; 11 — растворы со специальными добавками перед поливом.

ких параллельных технологических потоков при использовании непрерывного процесса для синтеза различных типов эмульсий.

Применение в промышленности рассмотренного выше в общем виде непрерывного процесса синтеза фотографических эмульсий даст возможность, кроме отмеченных уже выше преимуществ, значительно увеличить производительность эмульсионной аппаратуры, сравнительно с обычным периодическим процессом, на тех же производственных площадях. При этом сам технологический процесс может быть высоко механизирован и автоматизирован, что является наиболее важным и существенным в современном развитии непрерывных и поточных производств. Это обстоятельство особенно важно для синтеза фотографических эмульсий. Одновременно исключается необходимость различных промежуточных складов для хранения полупродуктов фотографических эмульсий на различных стадиях ее синтеза.

Выводы

В результате анализа отдельных стадий синтеза фотографических эмульсий и особенностей протекания различных видов непрерывных процессов приведены общие схемы рационального построения непрерывного процесса синтеза фотографических эмульсий и изложены соображения о его эффективности, сравнительно с обычным периодическим процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чибисов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 372.
2. С. М. Антонов, В. Л. Зеликман, К. И. Мархилевич. Кинопленка и ее обработка. М., Госкиноиздат, 1950, стр. 11. Сб.: Цветная кинематография под ред. Е. М. Голдовского. М., Изд-во «Искусство», 1955, стр. 42.
3. К. С. Богомолов, А. А. Сиротинская, М. Ю. Дебердеев, В. М. Уварова. Sci. et ind. phot., 1957, 28, № 10, 393; Труды НИКФИ, вып. 11(12), 1957, стр. 73.
4. Пат. США 2494041; реф. Chem. Abstrs., 1950, 44, 641; пат. США 2525753; реф. Chem. Abstrs., 1951, 45, 378; пат. США 2614928; реф. Chem. Abstrs., 1953, 47, 4232.
5. Авт. свид. СССР № 110670, 1957.
6. Н. И. Кириллов. Кинофотохим. пром-сть, 1940, № 11-12, 52.
7. a) S. Kikuchi, H. Ogawa, I. Nakano. Sci. et ind. phot., 1952, 23, № 2, 41; 1954, 25, № 9, 345. б) А. В. Борин, С. А. Ивлева. Рефераты докладов на совещании по химии фотографических эмульсий. Изд-во АН СССР, 1956, стр. 77.
8. L. Křivánek. Франц. пат. № 1111027, 1955.
9. Н. И. Кириллов, Ю. Г. Чикишев, В. Л. Зеликман. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, вып. 4, 266.
10. Mak-Mullin R. B., M. Weber. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 1934—1935, 31, 409; Chem. Metallurg. Eng., 1945, 52, № 5, 101.
11. Н. И. Кириллов. ЖПХ, 1940, 13, № 7, 978; 1945, 18, № 7—8, 371; Н. И. Кириллов. Теория непрерывных процессов обработки светочувствительных материалов. М., Госкиноиздат, 1948. Н. И. Кириллов. Труды НИКФИ, вып. 10(20), 1957, стр. 94.
12. A. Brothman, A. Weber, K. Barisch. Chem. Metallurg. Eng., 1943, 50, № 7, 111; № 8, 107; № 9, 113; 1945, 52, № 5, 126.
13. А. И. Плановский. Хим. пром-сть, 1944, № 5, 5; № 6, 5.
14. D. E. Mason, S. L. Piget. Industr. and Engng. Chem., 1950, 42, № 5, 817.
15. И. В. Провентеев. ЖПХ, 1951, 24, № 8, 807.
16. Авт. свид. СССР, № 107617, 1952.
17. Л. Бергман. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., ИЛ, 1957; Пат. ФРГ № 889260, 1955, РЖХим., 1956, № 9, 392.
18. В. Л. Зеликман, В. А. Дмитриев. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, вып. 3, 192.
19. A. A. Newman. Chemical Products, 1957, 20, № 4, 157.
20. М. И. Шор. Рефераты докладов на совещании по химии фотографических эмульсий. Изд-во АН СССР, 1956, стр. 81.

В. Л. ЗЕЛИКМАН, Е. Б. КОНДРАТЬЕВА

О КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛАТИНЫ В ПЕРВОМ СОЗРЕВАНИИ

Целью работы являлось выяснение влияния содержания желатины в первом созревании на фотографические свойства и гранулометрические характеристики аммиачных эмульсий.

Влияние желатины изучалось на двух типах аммиачных эмульсий, полученных различными методами синтеза и имевших резко различные размеры микрокристаллов галоидного серебра: мелкозернистой, — фотопластиночной диапозитивной, со средним размером микрокристаллов $\bar{a} \cong 0,07 \text{ мк}^2$ и крупнозернистой, — негативной высокочувствительной, с $\bar{a} \cong 2,1 \text{ мк}^2$.

В работе использовалась схема извлечения твердой фазы методом седиментации, при выбранном постоянном времени этого процесса: одни сутки для крупнозернистых и трое суток для мелкозернистых эмульсий. После седиментации и слива седиментата, до введения желатины второго созреваания, проводилось механическое диспергирование получаемого осадка зерен галоидного серебра лопастной мешалкой, с числом оборотов около 100 в 1 мин. Диспергирование осуществлялось в горячей ($\sim 50^\circ$) дистиллированной воде в течение 10 мин. При указанной методике увеличение времени выстаивания эмульсии при седиментации в течение 1—4 суток — для мелкозернистых эмульсий (при 0,4% желатины в первом созревании) и в течение 1—6 суток — для крупнозернистых эмульсий (при 0,1% желатины в первом созревании) практически не оказало какого-либо влияния на характер агрегации микрокристаллов галоидного серебра.

Содержание желатины в первом созревании составляло 0,012—0,4% для мелкозернистых и 0,025—0,8% для крупнозернистых эмульсий. Кроме того, в соответствии с прописью исходного рецепта, проводился синтез мелкозернистой диапозитивной эмульсии по обычному методу с промывкой при 10,5% желатины. Второе созревание всех эмульсий проводилось при обычных концентрациях желатины в сопоставимых условиях.

В мелкозернистых эмульсиях с концентрацией желатины 0,012; 0,018 и 0,025% в процессе первого созреваания наблюдалась частичная агрегация зерен, в результате чего на дне варочного стаканчика накапливался осадок галоидного серебра, обнаруживаемый после переливания эмульсии в седиментатор; при концентрации желатины выше 0,05% такого явления уже не наблюдалось.

На тех же мелкозернистых эмульсиях было установлено (рис. 1), что коэффициент контрастности γ с увеличением процентного содержания желатины в первом созревании в изучавшихся пределах неуклонно возрастает. Светочувствительность, определяемая по критериям $D = D_0^{1/\gamma} +$

$+0,85$ и $D = D_0 + 0,2$, обозначаемая соответственно $S_{0,85}$ и $S_{0,2}$, имеет максимум при концентрации желатины около $0,025\%$, а затем постепенно понижается с дальнейшим увеличением концентрации. У эмульсии с содержанием желатины $0,4$ и $10,5\%$ величины светочувствительности уже практически равны.

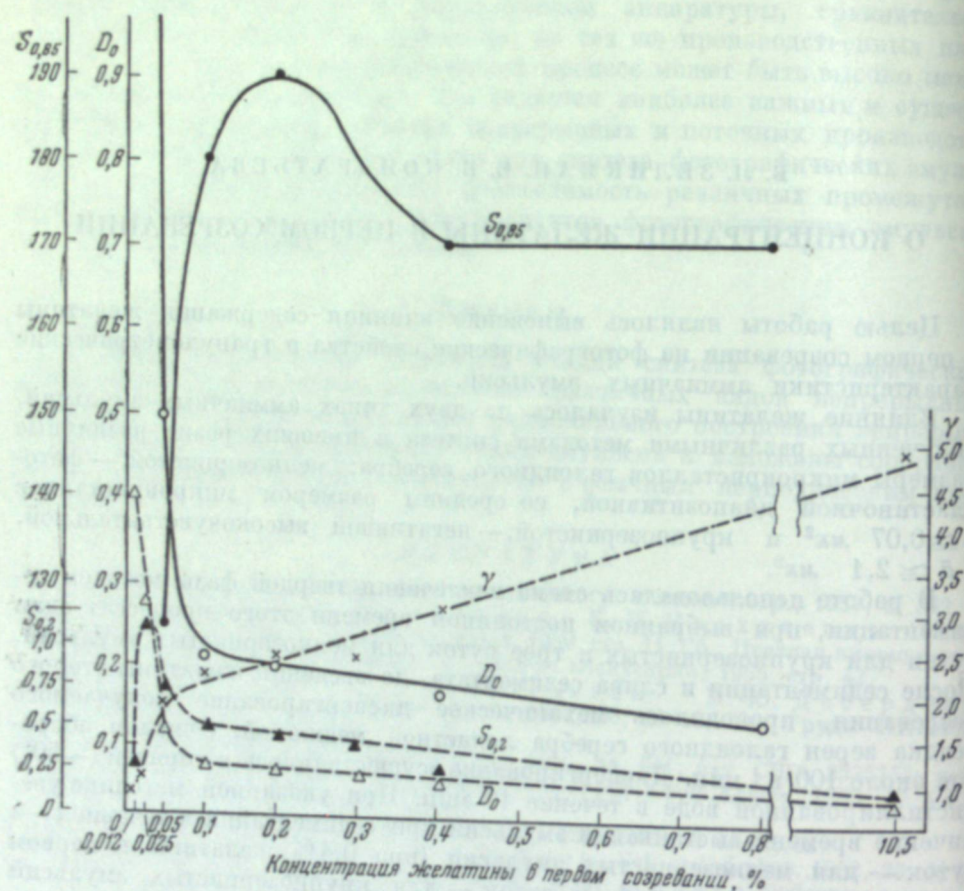


Рис. 1. Влияние концентрации желатины в первом созревании на фотографические свойства галодосеребряных эмульсий разной степени зернистости:

— — — мелкозернистой диапозитивной ($\bar{a} \cong 0,07 \text{ мк}^2$) и — — — крупнозернистой негативной ($\bar{a} \cong 2,12 \text{ мк}^2$).

Вуаль, очень высокая у эмульсии с $0,012\%$ -ным содержанием желатины, быстро уменьшается с увеличением концентрации желатины до $0,1\%$, продолжая затем уменьшаться лишь очень незначительно, причем градиент кривой вуали остается постоянным.

Характер зависимости вуали и светочувствительности от концентрации желатины первого созревания одинаков для эмульсий с очень различным размером зерен. Для крупнозернистых негативных высокочувствительных эмульсий с $\bar{a} \cong 2,12 \text{ мк}^2$ характер зависимости светочувствительности и вуали от концентрации желатины аналогичен описанному выше для мелкозернистых эмульсий. В крупнозернистых эмульсиях также наблюдается, при переходе от большего процентного содержания желатины к меньшему, рост светочувствительности, с максимумом около

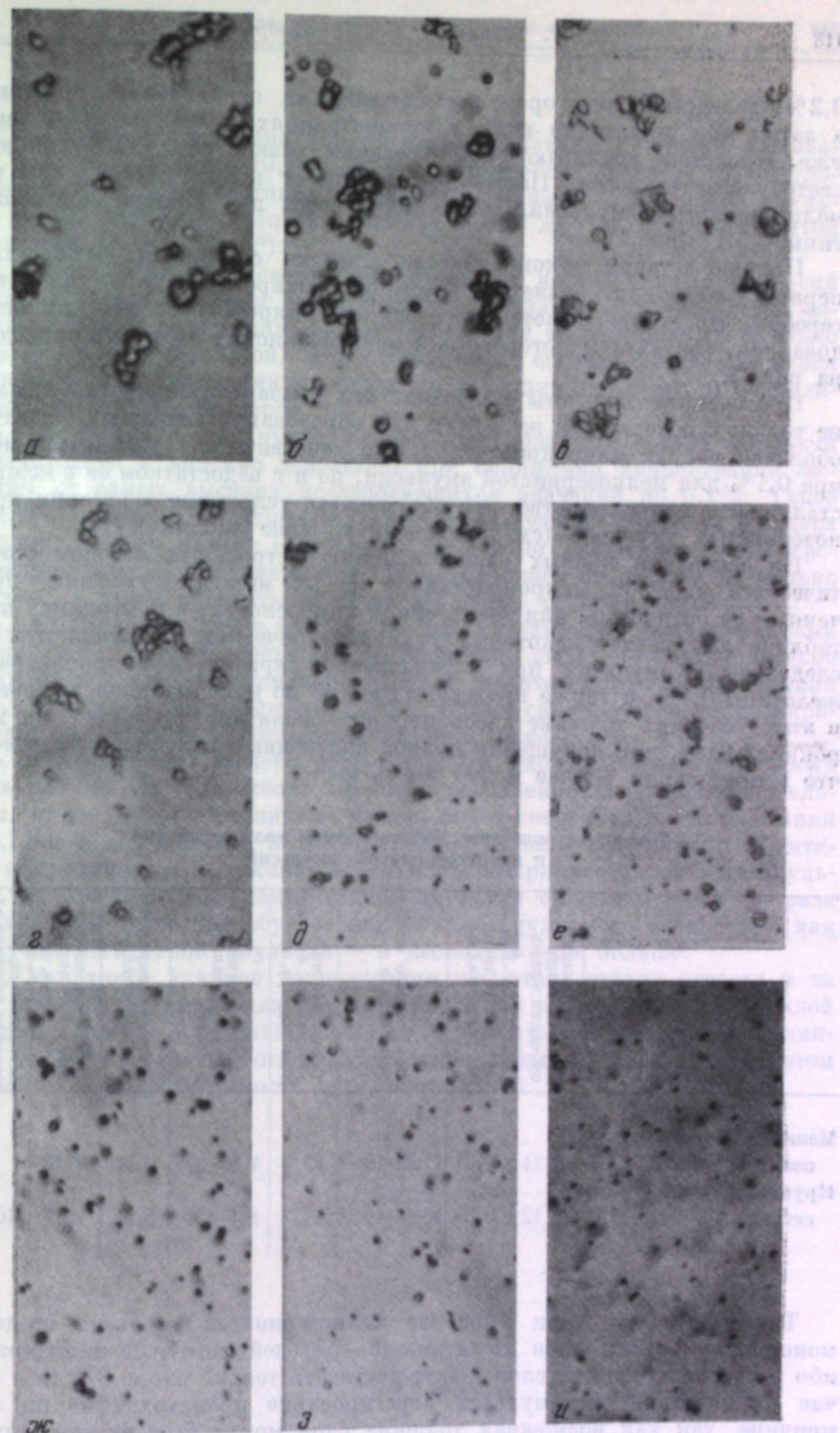


Рис. 2. Изменение размеров и степени агрегации микрокристаллов галогидного серебра диапозитивной эмульсии в зависимости от концентрации желатины в первом созревании (увеличение 2000):

а — $0,012\%$; б — $0,018\%$; в — $0,025\%$; г — $0,05\%$; д — $0,1\%$ ($\bar{a} \cong 0,14 \text{ мк}^2$); е — $0,2\%$; ж — $0,3\%$; з — $0,4\%$; и — $10,5\%$ ($\bar{a} \cong 0,07 \text{ мк}^2$).

0,2%, вследствие некоторого роста зерен и их ограниченной агрегации, а затем при достаточно низких концентрациях желатины наблюдается уже, вследствие усиливающейся агрегации, резкий рост вуали и падение светочувствительности. Постоянный градиент кривой вуали, как и у мелкозернистых эмульсий, также достигается при концентрации желатины $\sim 0,1\%$ (рис. 1).

Причиной такой закономерности влияния содержания желатины в первом созревании является агрегация микрокристаллов галоидного серебра, что подтверждается проведенным микрофотографическим исследованием, результаты которого для мелкозернистых эмульсий приведены на рис. 2.

Проведенные подсчеты показали, что указанная агрегация связана не только с недостатком желатины для образования сплошных защитных оболочек вокруг микрокристаллов, что действительно уже имеет место при 0,1% для мелкозернистой эмульсии, но и с недостатком ее в межкристаллическом пространстве, что объясняется условиями агрегации крупнозернистых эмульсий (см. приведенную ниже таблицу).

На основании кривых распределения, построенных методом статистического подсчета микрокристаллов по их микрофотографиям, полученным на оптическом или электронном микроскопах, в приводимой ниже таблице дан расчет некоторых гранулометрических характеристик исследованных эмульсий при установленной критической концентрации желатины 0,1%, а также приведены данные по максимальной возможной в этих условиях толщине адсорбционного желатинового слоя * на микрокристаллах, при допущении полной адсорбции желатины из раствора, что в предельном случае может иметь место.

Гранулометрические характеристики мелкозернистой и крупнозернистой эмульсий

Тип эмульсии	Средняя площадь ортогональной проекции микрокристалла $\bar{a}$, μm^2	Средний радиус микрокристалла, $\bar{r}$, μm	Вес среднего микрокристалла, $\bar{g}$	Общий вес микрокристаллов бромидного серебра, $\bar{g}/\text{л}$	Общее количество микрокристаллов в литре	Средняя поверхность микрокристалла, $\bar{S}$, μm^2	Суммарная поверхность микрокристаллов в литре, $\bar{M}$	Максимально возможная толщина адсорбционного слоя желатин, Λ
Мелкозернистая (диапозитивная)	0,14	0,21	$11,39 \cdot 10^{-15}$	55,2	$4,85 \cdot 10^{13}$	0,56	2720	2,7
Крупнозернистая (негативная)	2,12	0,83	$13,88 \cdot 10^{-12}$	117,7	$8,5 \cdot 10^{12}$	8,55	72,7	102,0

Таким образом, если в случае мелкозернистой эмульсии создание мономолекулярного слоя желатины (6—7Å) действительно невозможно, ибо расчетная толщина слоя может достигать только около 3Å, то в случае крупнозернистой эмульсии агрегирование происходит не по этой причине, так как возможная толщина слоя может быть в этом случае больше приблизительно в 15 раз.

* Удельный вес желатины принимается равным 1,35.

Выводы

1. Исследовано влияние концентраций желатины в первом созревании, в пределах 0,012—10,5%, на фотографические свойства и гранулометрические характеристики бромидодосеребряных аммиачных эмульсий: мелкозернистой диапозитивной ($\bar{a} = 0,07 \mu\text{m}^2$) и крупнозернистой негативной ($\bar{a} = 2,12 \mu\text{m}^2$).

2. Установлено, что светочувствительность исследованных эмульсий проходит через максимум при относительно низких концентрациях желатины первого созреваания (около 0,025% для мелкозернистой и около 0,2% для крупнозернистой), что, по-видимому, связано с наблюдавшейся умеренной агрегацией микрокристаллов галоидного серебра и с увеличением их средних размеров.

3. Установлено, что вуаль в обоих исследованных типах эмульсий незначительно и линейно возрастает при понижении концентрации желатины от самых высоких исследованных значений до 0,1%. Такое поведение также, вероятно, связано с увеличением среднего размера микрокристалла. Далее, вследствие постепенно усиливающегося агрегирования этих микрокристаллов, вуаль начинает возрастать несколько быстрее, а затем скорость возрастания вуали резко повышается.

4. Установлено, что в связи с обоими указанными выше причинами коэффициент контрастности мелкозернистой эмульсии незначительно понижается с уменьшением концентрации желатины первого созреваания до 0,1% и резко понижается в области более сильной агрегации микрокристаллов, т. е. в области концентраций ниже 0,1%.

5. Проведенные расчеты показали, что наблюдавшееся для обеих столь разных по зернистости эмульсий совпадение концентраций желатины, ниже которых возникало начало более энергичного вуалирования ($\sim 0,1\%$), не находится в непосредственной связи с количеством желатины, приходящимся на единицу поверхности микрокристаллов этих эмульсий, так как в случае диапозитивной эмульсии оно примерно в два раза меньше потребного для образования мономолекулярного слоя, тогда как в случае негативной эмульсии — в несколько раз больше.

6. Указанное влияние концентрации желатины нельзя отнести и за счет условий седиментации твердой фазы, так как в пределах каждой методики синтеза в отдельности не было обнаружено какого-либо влияния различной продолжительности выдерживания эмульсии при этом процессе на агрегируемость микрокристаллов галоидного серебра.

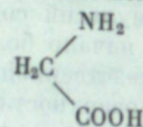
С. М. ЛЕВИ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ ЖЕЛАТИНЫ (обзор литературы)

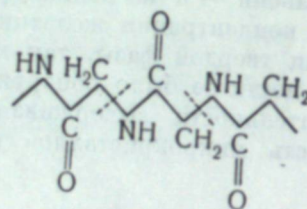
1. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ЖЕЛАТИНЫ

Работы последних лет в области химии и физики белка, в том числе и желатины, проведенные с использованием более совершенных физико-химических методов и химических испытаний [1], значительно расширили наши знания о строении молекулы белка и ее свойствах.

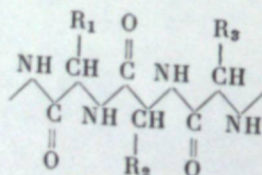
Желатина представляет собой искусственный белок, получаемый из коллагена. Как известно, коллаген имеет четко выраженную структуру. Желатина, полученная из коллагена, утрачивает эту структуру. Свойства желатины зависят от исходного сырья и от способа изготовления. Современные представления о строении желатины основываются на полипептидной теории, развитой в работах Гофмейстера — Фишера, а также А. Н. Данилевского *. Согласно этой теории, в основе белковой молекулы лежит полипептидная цепь, образуемая из аминокислот. Если взять простейшую из аминокислот — аминокислоту — аминокислоту



то из нее посредством полипептидной связи может быть получена макромолекула полиглицина:



Естественно, что такая связь может возникнуть и между более сложными аминокислотами, например RCHNHCOOH , с различными значениями радикала $\text{R} = \text{R}_1, \text{R}_2, \dots$. При этом полипептидная цепь примет следующий вид:



* В настоящее время установлено [2], что работы А. Н. Данилевского [3] сыграли большую роль в развитии представления о строении белка. Гипотеза Данилевского получила свое подтверждение и дальнейшее развитие в теории полипептидного строения Фишера—Гофмейстера.

Корей и Донаю [4] предложили модель расположения связей в полипептидной цепи, используя точные размеры валентных углов и внутримолекулярных межатомных расстояний, получаемых при исследовании аминокислот и пептидов. Принятое этими авторами строение показано на рис. 1.

На рис. 2 приведена одна из модельных конфигураций белковой цепи [5], в которой полипептидная цепь свернута.

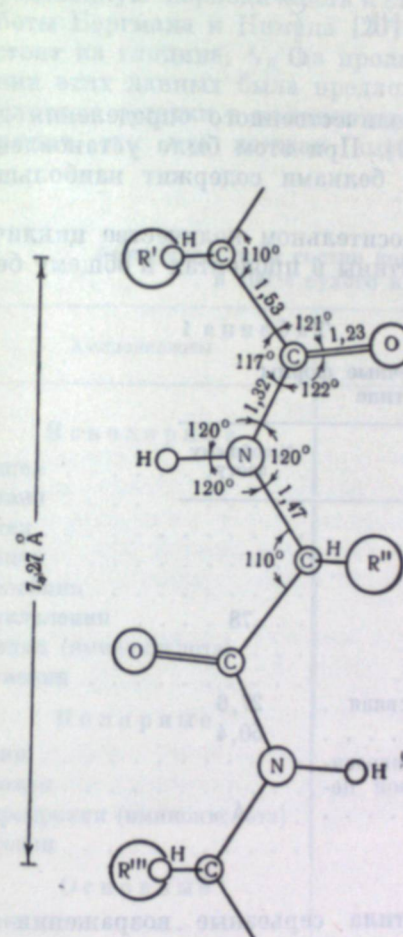


Рис. 1. Валентные углы и межатомные расстояния в полностью вытянутой полипептидной цепи.

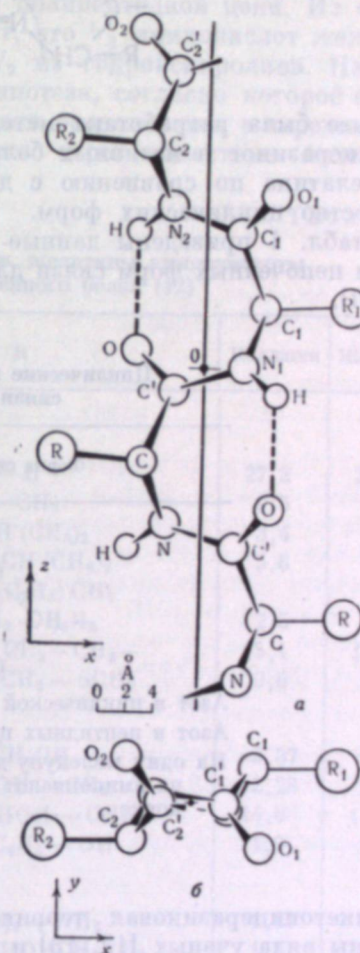
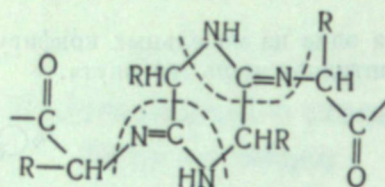


Рис. 2. Схема строения полипептидной цепи в свернутом состоянии:

а — в горизонтальной плоскости;
б — в вертикальной плоскости.

В связи с тем, что многие свойства белков не удавалось объяснить полипептидной теорией, возникли другие представления о строении белков [6, 7, 8]. В 1923 г. Н. Д. Зелинским и В. С. Садиковым [6] была выдвинута дикетопиперазиновая теория, согласно которой в построении белковых молекул принимают участие пептидные цепи и циклические соединения — дикетопиперазины. В 1947 г. Н. И. Гаврилов, Н. Д. Зелинский и др. [9—11] осуществили на синтетических моделях связь

между оксипиперазином и аминокислотами. Такая связь, образовавшаяся между углеродным атомом карбонильной группы дикетопиперазина и атомом азота аминогрупп аминокислоты, получила название амидной связи:



Далее была разработана методика количественного определения дикетопиперазинов в нативных белках [10]. При этом было установлено, что желатина по сравнению с другими белками содержит наибольшее количество циклических форм.

В табл. 1 приведены данные об относительном количестве циклических и цепочечных форм связи для желатины в процентах к общему белку [10].

Таблица 1

Циклические и цепочечные формы связи в желатине	
Форма связи	% к общему азоту
	78
Азот в циклической форме связи	27,6
Азот в пептидных цепях	50,4
На одну молекулу дикетопиперазина аминокислот в боковой цепочке	4

Дикетопиперазиновая теория встретила серьезные возражения со стороны ряда ученых [12, 13] и в настоящее время ее справедливость не может считаться доказанной.

Вопросы о строении микромолекулы белка рассматриваются и в других работах. Фодор [14], Ринч [15] предложили циклические структуры («циклолу») микромолекул белка. В. С. Садиков [16] предполагает структуру микромолекулы белка, состоящую из четырех различно построенных дикетопиперазинов. Д. Л. Талмуд [17] предложил микроструктуру глобулярных белков в виде циклооктапептида. М. С. Резниченко [12] сделал попытку соединить пептидную (октапептид) структуру с дикетопиперазиновой путем проведения формальных связей между четырьмя октапептидами, расположенными в ряд. Аналогичная структура рассматривается на основе теории резонанса Иорданом [18].

Все описанные структуры строения микромолекулы белка представляют лишь академический интерес, так как не имеют необходимого экс-

периментального обоснования. Таким образом, в настоящее время только пептидная теория строения белка является в достаточной мере экспериментально обоснованной. В табл. 2 приведен аминокислотный состав коллагена и желатины [19].

Вследствие большого количества и разнообразия аминокислотных остатков, число возможных изомеров нормальной молекулы белка может быть чрезвычайно велико. Однако исследование белка и прежде всего специфичность его поведения в биологических процессах показывает определенную периодичность в строении полипептидной цепи. Из старой работы Бергмана и Нимана [20] следует, что $\frac{1}{3}$ аминокислот желатины состоит из глицина, $\frac{1}{6}$ из пролина и $\frac{1}{9}$ из гидроксипролина. На основании этих данных была предложена гипотеза, согласно которой аминокислотные остатки в полипептидных цепях расположены в определенном порядке, так что каждая аминокислота через известные интервалы

Таблица 2

Аминокислотный состав коллагена и желатины аминокислоты в 100 г сухого и обеззоленного белка (12)

Аминокислоты	R	Коллаген	Желатина
Неполярные			
Глицин	— H	27,2	26,9
Аланин	— CH ₃	9,5	9,3
Валин	— CH (CH ₃) ₂	3,4	3,3
Лейцин	— CH ₂ CH (CH ₃) ₂	5,6	3,4
Изолейцин	— CH ₂ (C ₂ H ₅) CH ₃		1,8
Фенилаланин	— CH ₂ — C ₆ H ₅	2,5	2,55
Пролин (иминокислота)	— CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ —	15,1	14,8
Метионин	— CH ₂ — CH ₂ — SCH ₃	0,8	0,9
Полярные			
Серин	— CH ₂ OH	3,37	3,18
Треонин	— CHOH — CH ₃	2,28	2,2
Гидропролин (иминокислота)	— CH ₂ CHOH — CH ₂ —	14,0	14,5
Тирозин	— CH ₂ C ₆ H ₄ — OH	1,0	1,0
Основные			
Лизин	— (CH ₂) ₄ — NH ₂	4,47	4,6
Гидроксизисин	— (CH ₂) ₂ CHONCH ₂ NH ₂	1,1	1,2
Аргинин	— (CH ₂) ₃ NHC (NH ₂) = NH	8,59	8,55
Гистидин	— CH ₂ — C ₆ H ₄ — NH	0,74	0,73
Кислые			
Аспаргиновая кислота	— CH ₂ COOH	6,3	6,7
Глутаминовая кислота	— (CH ₂) COOH	11,3	11,2
Аммиак (амидная форма аспаргиновой и глутаминовой кислот)		0,66	0,07

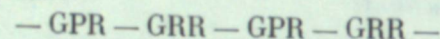
появляется снова, причем периодичность выражается формулой $2^n 3^m$, где n и m — целые числа или 0. В табл. 3 приведены периодичности аминокислот желатины [20].

Таблица 3

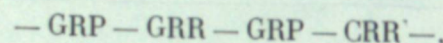
Аминокислотный состав и его периодичность в желатине

Аминокислоты	Весовое содержание, %	г молей	Периодичность
Глицин	22,5	0,34	3 (2^0 , 3^1)
Пролин	19,7	0,17	6 (2^1 , 3^1)
Гидропролин	14,4	0,11	9 (2^0 , 3^2)
Аланин	8,7	0,098	9 (2^0 , 3^2)
Аргинин	9,1	0,052	18 (2^1 , 3^2)
Лейцин-изолейцин	7,1	0,054	18 (2^1 , 3^2)
Лизин	5,9	0,040	24 (2^3 , 3^1)

Для желатины на основании изложенных выше соображений предложена схема строения:



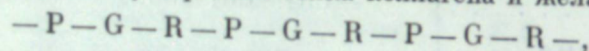
или



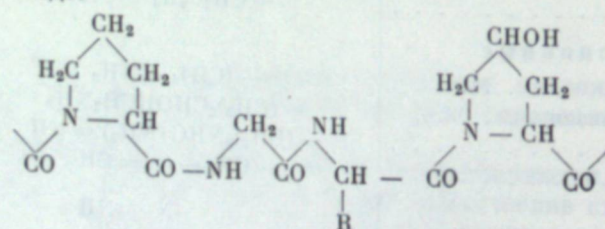
где G — глицин, занимающий каждое третье место; P — пролин, занимающий каждое шестое место; R — другие аминокислотные остатки.

Общее наименьшее кратное всех периодичностей у желатины и других белков равно $288 = 2^5 3^2$, вследствие чего этим числом или кратным ему числом должно выражаться общее количество аминокислотных остатков в молекуле [21].

Астбэри [22] на основании рентгенографических исследований предложил следующую схему строения белка коллагена и желатины:



где P — за исключением одного остатка из 18 представляет собой пролин или гидроксипролин; G — глицин, а R — один из остальных аминокислотных остатков. Таким образом, схема строения может быть представлена в следующем виде:



В настоящее время, несмотря на свою логичность, теория «периодичности» не подтверждена ни математическими соображениями [21], ни новейшими анализами [23] и определением молекулярного веса белка [24]. Для определения расположения аминокислот в белках в настоящее время используют разные методы. Один из них состоит в определении порядка сцепления различных аминокислот друг с другом в сложных полипептидах, какими являются и простейшие белки. Найдена возможность последовательного отщепления (гидролиза) конечных молекул аминокислот полипептида по желанию с того или иного «конца»; так,

разработаны методы отщепления аминокислот от конца полипептидной цепи, несущей свободную аминогруппу, или от конца цепи, несущей карбоксильную группу. Ряд последовательно проводимых операций дает возможность полного установления строения исследуемого полипептида.

Другой путь исследования строения белков основан на синтезе полипептидов с заранее определенным заданным порядком связи различных аминокислот друг с другом. Такой синтез до последних лет был трудно осуществим, потому что, во-первых, в процессе синтеза неизбежно наступали конфигурационные изменения аминокислот, во-вторых, трудно было соединить для ацилирования аминогруппы следующей молекулы аминокислоты или пептида. За последние годы [1] были найдены приемы, которые позволили обойти и эти трудности.

Боковые цепи молекул желатины могут вступать в реакции с различными веществами. При правильном их подборе можно обеспечить такую реакцию только с вполне определенными группами. В табл. 4 приведены эти обобщения, сделанные Уордом [25] на основании литературных данных.

Таблица 4

Способы определения конечных групп боковых цепей белка

Группы желатины	Количество групп на 100 остатков	Реакция	Литература
Карбоксильные	119,5—120,5	Метилирование	[20, 26, 27]
Аминные	33,0—34,0	Ацилирование	[28]
Гуанидиновые	47,0	Гуанизация, окисление	[24, 27, 29]
Алифатические гидроксилы	152,5	Ацетилирование	[27, 30]
Ароматические гидроксилы	1,4	Ацетилирование	27, 30, 45]

Имеющиеся данные по анализу конечных групп боковой цепи показывают, что глицин и аланин являются чистыми элементами пептидных

Таблица 5

Характеристика конечных аминных групп пептидной цепи, моль · 10⁵ на 1 г белка

Аминокислоты	По Боссу и Моссу [34]		По Коуртсу [35]	
	коллаген	желатина	желатина из телячьей шкуры (щелочной способ)	желатина из свиной шкуры (кислотный способ)
Глицин	0,42	0,57	0,83	0,74
Серин	—	—	0,19	0,10
Треонин	—	0,14	0,11	0,08
Аланин	—	—	0,11	0,24
Аспарагиновая кислота	0,07	0,28	0,11	0,13
Глутаминовая кислота	0,17	0,12	0,10	0,07
Прочие	0,04*	—	0,12	0,19
Всего	—	—	1,57	1,55

* В коллагене фенилаланин.

цепей, в то время как гидроксипролин, серин и треонин встречаются преимущественно в связи с глицином. Возможно, что в желатине имеется последовательность: глицин — пролин — гидроксипролин — глицин [31]; фенилаланин, лейцин и метионин распределены по всей цепи, но непосредственно друг с другом не связаны [32]. Лизин идет в последовательности; лизин — пролин — глицин [33]. Характер конечных аминокислот дан в табл. 5. (стр. 125)

В желатине самого различного происхождения в качестве конечных групп неизменно обнаруживались один и те же аминокислоты, половину из которых составляет глицин.

2. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛАТИНЫ

Полипептидные цепи должны иметь вытянутую зигзагообразную форму с чередующимися, направленными в разные стороны боковыми цепями; гидрофобные боковые цепи располагаются преимущественно по одну сторону от плоскости расположения полипептидной цепи, а гидрофильные — по другую. Только такая форма возможна для полипептидных цепей, построенных из аминокислот одной левой конфигурации [36], и только при такой форме боковые цепи не мешают друг другу стерически. От четверти до половины всех боковых цепей состоит из чисто углеводородных групп и имеет отчетливо выраженный гидрофобный характер. Остальные боковые цепи, также имея гидрофобный характер, частично содержат полярные группы [37].

Из общего числа аминокислотных остатков в желатине примерно половина содержит углеводородные неполярные группы, а другая половина оканчивается полярными радикалами. Из этого числа следует исключить гликокол, в котором водород не замещен на радикал.

По данным В. А. Пчелина [38] для желатины отношение числа неполярных, гидрофобных групп к числу полярных, гидрофильных радикалов (за исключением гликокола, в котором радикалом является водород) равно 1,07. Некоторые факты позволяют предполагать, что в молекуле белка гидрофобные цепи располагаются преимущественно по одну сторону от плоскости расположения полипептидной цепи, а гидрофильные радикалы — по другую.

В настоящее время можно считать установленным, что желатина при растворении молекулярно диспергируется, а не образует мицеллы [36]. Наряду с этим при растворении в полярном растворителе, например, в воде, молекула желатины будет приобретать форму спирали [39—41], в которой гидрофобные группы за счет отталкивания от растворителя и взаимного притяжения повернуты внутрь этой спирали, а гидрофильные полярные группы, наоборот, обращены в сторону растворителя, образуя при этом квазиповерхность. Отношение длины такой спиралеобразной молекулы желатины к ее ширине колеблется в пределах 15—20 [42, 43]. Р. А. Черняк и А. Г. Пасынский установили, что конфигурация молекулы белка меняется от изменения заряда [43]. В изoeлектрической точке молекула приобретает наименее вытянутую форму и соответственно имеет наименьшую вязкость [43]. В. А. Каргину с сотрудниками [44] удалось получить глобулярную форму молекулы желатины.

Образование молекулами желатины при растворении произвольных спиралей подтверждено рядом обстоятельных исследований [40, 41, 45]. Гуинлок и др. [46], исследуя фракции желатины, показали, что ее молекулы по своей конфигурации в водных растворах напоминают полимеры

с обычной цепью. Уильям и др. [41] считают, что внутри спирали находится вода.

До сравнительно недавнего времени желатина рассматривалась как однородное вещество. Для определения ее молекулярного веса использовались обычные методы испытания. В наиболее старых работах [30, 46—48] молекулярный вес желатины, определенный по числу аминных групп, составлял от 10 000 [47] до 23 700 [48]. Ф. И. Гатовский и В. Г. Пасынский измеряли молекулярный вес желатины диффузионным способом [49]. Гуасталла [50], а также Вене и Пурадье [51] для этой цели использовали величину поверхностного давления. Однако уже в 1920 г. Нортроп и Куниц [52], а позднее С. М. Липатов и Н. И. Путилова [53] заметили, что желатина состоит из фракций, имеющих различную растворимость в воде. Липатов и Путилова выделили пять фракций желатины с разными физико-химическими свойствами. Наличие различных фракций в растворах желатины обусловлено степенью распада коллагена в связи с технологией ее изготовления. С. М. Липатов и Н. И. Путилова [53] измеряли молекулярные веса этих фракций, первоначально используя метод Ван-Слайка [30, 46], а затем величину осмотического давления [54]. Если в первой работе были получены величины, вызывающие сомнения, то при использовании метода осмометрии были получены удовлетворительные результаты; они приведены в табл. 6 [53].

Таблица 6

Молекулярные веса фракций желатины

Фракция	Молекулярные веса
1	98 400
2	74 700
3	68 100
4	38 500
5	26 300

Однако эти работы С. М. Липатова и Н. И. Путиловой [53] не были развиты.

В последние годы было проведено много исследований, основанных на различной растворимости фракций различного молекулярного веса. Такое разделение или так называемое фракционирование может быть произведено последовательным осаждением, растворением или коацервацией, т. е. созданием второго жидкого слоя. Способ коацервации желатины этиловым спиртом был разработан Пурадье и Вене [54] и потом в различных вариантах использован в ряде работ. Панхруст с сотрудниками [55] исследовал взаимодействие желатины с додецилсульфатом и некоторыми другими поверхностно-активными веществами. Эти авторы показали возможность выделить из раствора желатины при $pH=6-7$ различные количества желатины в виде комплексов белок—поверхностно-активное вещество путем изменения температуры, содержания электролита и т. д.

В других работах также использовался метод фракционирования для исследования строения желатины. Стенсби [56] использовал для

Таблица 9

Зависимость между молекулярным весом и характеристической вязкостью $[\eta]$ для различных желатин

Образец желатин	Сырье	Значение изоточки	Среднее значение молекулярного веса	Вязкость $[\eta]$ при 0,15 М рН = 7,0, 55°
Ф-74	Кожа	4,75	65 000	0,565
I	Кость	4,8	46 000	0,505
III	Свиная кожа . . .	9,0	35 000	0,490
IV	Кожа	4,7	50 000	0,590
V	Кожа кролика . .	4,75	60 000	0,410
VI	» »	4,8	72 000	0,750
VII	» »	4,8	86 000	0,615
VIII	» »	4,8	18 000	0,260

денные значения постоянных для испытанных образцов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Значения постоянных уравнений (5) для различных желатин

Образец желатин	A	B	α
Ф-74	28,4	$4,36 \cdot 10^9$	1,83
I	30,0	$7,95 \cdot 10^9$	1,89
II	33,0	$5,13 \cdot 10^7$	1,42

Далее, на основании уравнения (5) авторы предложили следующую эмпирическую зависимость между молекулярным весом и относительной концентрацией осаждающего вещества γ в момент появления мутности:

$$\gamma = D + \frac{\epsilon}{M}, \quad (6)$$

где D и ϵ — постоянные для данных фракций желатин. Значения этих коэффициентов для испытанных желатин приведены в табл. 11.

Таблица 11

Значения постоянных уравнений (6)

Образец желатин	D	ϵ
Ф-74	0,367	$1,04 \cdot 10^4$
I	0,466	$4,15 \cdot 10^3$
II	0,508	$2,15 \cdot 10^3$

Наблюдаемые различия между желатинами Ф-74 и I, которые не были обнаружены при вискозиметрических измерениях, авторы объясняют неточностью метода.

Боткер и Доти [40] произвели измерение молекулярного веса желатин и ее агрегации, используя для этого методы светорассеяния и вискозиметрии. Фракционирование желатин проводилось посредством этилового спирта по методу Пурадье и Вене [54]; средние молекулярные веса испытанных желатин равнялись: по методу светорассеяния — 90 000, по вискозиметрическому методу — 97 000. Эти данные находятся в соответствии с величиной молекулярного веса этой же желатин 95 000 [40], полученной методом центрифугирования. Боткер и Доти установили, что разбавленные растворы желатин уже при 25° образуют агрегаты. Так, например, в изотонной точке рН = 5,1, в отсутствие соли при концентрации желатин 0,58 г/100 мл воды при 18° образуются агрегаты с молекулярным весом $40 \cdot 10^6$. Такие образования являются источниками сильного светорассеяния. В присутствии электролитов и смещения рН с изотонной точки образование крупных агрегатов не происходит. Если образующиеся агрегаты имеют молекулярную массу меньше $5 \cdot 10^6$, то такие растворы желатин не образуют гелей. Желатиновые агрегаты имеют достаточную прочность в разбавленных растворах, что показывает, по мнению цитируемых авторов, наличие устойчивых межмолекулярных водородных связей. В качестве пептизатора для таких агрегатов можно использовать мочевины и KCNS.

Ферри [64] пытался установить зависимость между модулем упругости студня гомогенной желатин и ее молекулярным весом. Ферри описал такую зависимость. Этот вывод был подвергнут повторной проверке Стейнски и др. [65, 66, 67] посредством коацервации желатин додецилсульфатом с последующим высаливанием поваренной солью. Было получено по пяти фракций для двух образцов испытанных желатин. Упругость геля была определена методом колебаний [64]. Результаты приведены в табл. 12.

Таблица 12

Физико-механические свойства фракционированных желатин

Фракция	Характеристическая вязкость, $[\eta]$	Концентрация, г/100 мл	Вязкость при 40°, см	Модуль упругости при 10°, дин/см ² · 10 ⁴	Температура плавления, °C
Образец I	0,56	5,50	7,4	7,04	29,8
1	0,71	5,40	12,2	6,96	30,4
2	0,61	5,42	8,8	7,02	29,9
3	0,50	5,53	6,0	7,00	29,5
4	0,40	5,55	4,3	6,62	27,5
Образец II	0,66	5,50	10,0	5,97	30,6
1	1,05	5,45	29,7	6,12	33,8
2	1,02	5,40	30,7	6,08	32,5
3	0,79	5,50	14,1	6,12	30,8
4	0,56	5,51	7,4	6,18	29,0
5	0,37	5,40	3,9	5,18	27,3

Из приведенных данных следует, что для всех фракций желатин, независимо от их молекулярного веса (до известного предела), модуль упругости оказался практически одинаковым. Таким образом, при молекулярном весе выше определенного значения упругость геля в первом приближении не зависит от молекулярного веса. Ниже критического

значения молекулярного веса значение упругости резко падает и приближается к нулю. Как следует из обзорной статьи Уорда [25], при значениях молекулярного веса выше критического значения упругость начинает понижаться. Это явление, естественно, связано с изменением длины цепи молекулы желатины и соответственно с числом участков цепи, при помощи которых возникают межмолекулярные связи. Так, например, Ферри [68] считает, что при застудивании нормальной желатины с молекулярным весом 80 000 имеется 6—10 таких участков, которые образуют межмолекулярные связи; при длине цепи, соответствующей молекулярному весу 20 000, число этих связей уменьшается до двух и желатина уже не переходит в упругие гели.

В настоящем кратком обзоре рассмотрены некоторые наиболее существенные работы в области исследования строения желатины, позволяющие составить достаточно определенные представления по этому вопросу и использовать их в фотохимической технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнуньянц, Е. Л. Первова. Успехи химии, 1955, 24, 64.
2. В. Н. Орехович. Сб.: Белки в промышленности и сельском хозяйстве. М., Изд-во АН СССР, 1952.
3. А. Н. Данилевский. Физиологический сборник, т. 2. Харьков, 1891.
4. R. B. Corey, J. Donahue. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2899.
5. W. L. Brady, J. C. Kendrew, M. F. Perutz. Proc. Roy. Soc., 1950, A203, 321.
6. Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков. Биохимия, 1924, 136, 24.
7. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. М., Госхимиздат, 1954.
8. Л. И. Акимов. Успехи химии, 1950, 19, 697.
9. Н. И. Гаврилов, Н. Д. Зелинский. Вестник МГУ 1947, № 7, 14.
10. Н. И. Гаврилов, А. В. Коперина. ЖОХ, 1947, 17, 335, 2101.
11. Л. И. Акимов, Н. И. Гаврилов, Н. Д. Зелинский. ЖОХ, 1948, 18, 1940.
12. С. Е. Бреслер. Успехи соврем. биологии, 1950, 20, 30.
13. С. Е. Бреслер, Д. Л. Талмуд. Успехи соврем. биологии, 1954, 27, 209.
14. A. Fodor, L. Skun. Biochem. Z., 1930, 228, 315; 1932, 245, 350; 1952, 262, 69.
15. D. Wrinch. Proc. Roy. Soc., 1937, A161, 505.
16. В. С. Садиков. Курс биологической химии. М., Сельхозгиз, 1955, стр. 454.
17. Д. Л. Талмуд. Строение белка. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
18. P. Jordan. Eiweiss Molekule. Stuttgart, 1956.
19. G. R. Tristram. The Proteins. Acad. Press. Ins., N. Y., 1953, p. 221 (русск. перев.: Белки. М., ИЛ, 1957).
20. M. Bergmann, C. Niemann. J. Biol. Chem., 1936, 115, 77; 1937, 118, 301.
21. A. G. Ogston. Trans. Faraday Soc., 1945, 39, 151; 1945, 41, 670.
22. W. Astbury. J. Soc. Leather Trades Chemists, 1940, 24, 69.
23. A. C. Chibnall. Proc. Roy. Soc., 1942, B191, 136.
24. M. F. Perutz. Research, 1949, 2, 53.
25. A. G. Word. J. Phot. Sci., 1955, 3, № 2.
26. A. W. Kenchington, A. G. Word. Biochem. J., 1954, 58, 202.
27. H. Fraenkel-Conrad, H. S. Olcott. J. Biol. Chem., 1954, 161, 259.
28. P. Graber, J. Morel. Bull. Soc. chim. biol., 1950, 32, 643.
29. W. L. Hughes, H. A. Saroff, A. L. Carmey. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2476.
30. R. W. Green, K. P. Ange, L. C. Lam. Biochem. J., 1953, 54, 181.
31. W. A. Schroeder, L. M. Kay, J. Le Gette, J. Honnen, F. C. Green. J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3556.
32. A. H. Gordon, A. J. Martin, L. M. Syng. Biochem. J., 1943, 37, 92.
33. W. Grassmann, K. Riederer. Biochem. Z., 1936, 284, 177.
34. J. H. Bowes, J. A. Moss. Nature, 1951, 168, 514.

35. A. Courts. Nature, 1953, 171, 1099.
36. J. Pouradier, A. M. Venet. J. chim. phys., 1950, 47, 11.
37. H. S. Olcott, J. Morel. Bull. Soc. chim. biol., 1950, 32, 643.
38. В. А. Пчелин. Поверхностно-активные свойства белковых веществ. М., Гизлегпром, 1951.
39. W. Grassmann, G. Ward. Hoppe. Z., 1954, 229, 24.
40. H. Baedtker, P. Doty. J. Phys. Chem., 1954, 58, 958.
41. J. W. Williams, W. M. Saunders, J. S. Cicirelli. J. Phys. Chem., 1954, 58, 774.
42. Б. В. Дерягин, С. М. Леви, В. С. Кольцов. ДАН СССР, 1951, 79, 283.
43. Р. А. Черняк, А. Г. Пасмынский. Коллоидный журнал, 1948, 10, 245; 1952, 14, 204.
44. П. И. Зубов, З. М. Журкина, В. А. Каргин. ДАН СССР, 1954, 67, 659.
45. J. D. Ferry. Advances Protein Chem., 1948, 4.
46. E. V. Guinlock, P. J. Flory, H. A. Scheraga. J. Polymer. Sci., 1955, 16, 383.
47. D. J. Lloyd. Biochem. J., 1920, 14, 166.
48. Van-Slyke. J. Biol. Chem., 1912, 10, 15.
49. А. Г. Пасмынский, Ф. И. Гатовский. ЖФХ, 1947, 20, 714.
50. G. Guastalla. Thex. Montpellier, 1945.
51. J. Pouradier, M. Abribat. J. chim. phys., 1946, 43, 183.
52. Nortrop, Kunitz. J. Gen. physiol., 1920, 10, 161.
53. С. М. Липатов. Проблемы учения о лиофильных коллоидах. Минск. Изд-во АН БССР, 1941. С. М. Липатов, Н. И. Путилова. Koll. Z., 1935, 71, 84; Н. И. Путилова. Коллоидный журнал, 1935, 1, 1.
54. J. Pouradier, A. M. Venet. J. chim. phys., 1952, 49, 85.
55. H. G. Pankhurst, R. C. Smith. Trans. Faraday Soc., 1947, 44, 6.
56. G. Stainsby. Discussion of the Faraday Soc.—Coagulation and Flocculation, 1954, 288.
57. G. Scatchard, J. L. Oncly, J. W. Williams, E. A. Brown. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 19, 80.
58. J. Pouradier, A. M. Venet. J. Chim. phys., 1950, 47, 391.
59. M. Abribat, J. Pouradier. Compt. rend., 1948, 227, 1101.
60. M. L. Huggins. J. Acad. Sci., 1942, 43, 1.
61. M. L. Huggins. J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 1712; Chem. Rev., 1948, 32, 195.
62. Р. К. Штаудингер. Высокомолекулярные соединения. М.—Л., Гос. науч.-техн. изд., 1935.
63. G. V. Schulz. Z. phys. Chem., A, 1937, 179, 321.
64. J. D. Ferry. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2244.
65. G. Stainsby, P. R. Saunders, A. G. Word. J. Polymer. Sci., 1954, 12, 325.
66. G. Stainsby. Nature, 1952, 169, 662.
67. P. R. Taunders, A. G. Ward. Proc. Internat. Conf. Reologi, 1951.
68. J. D. Ferry. Advances Protein Chem., 1948, 4, 1.

значения молекулярного веса значение упругости резко падает и приближается к нулю. Как следует из обзорной статьи Уорда [25], при значениях молекулярного веса выше критического значения упругость начинает понижаться. Это явление, естественно, связано с изменением длины цепи молекулы желатины и соответственно с числом участков цепи, при помощи которых возникают межмолекулярные связи. Так, например, Ферри [68] считает, что при застудивании нормальной желатины с молекулярным весом 80 000 имеется 6—10 таких участков, которые образуют межмолекулярные связи; при длине цепи, соответствующей молекулярному весу 20 000, число этих связей уменьшается до двух и желатина уже не переходит в упругие гели.

В настоящем кратком обзоре рассмотрены некоторые наиболее существенные работы в области исследования строения желатины, позволяющие составить достаточно определенные представления по этому вопросу и использовать их в фотохимической технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнуньянц, Е. Л. Первова. Успехи химии, 1955, 24, 64.
2. В. Н. Орехович. Сб.: Белки в промышленности и сельском хозяйстве. М., Изд-во АН СССР, 1952.
3. А. Н. Данилевский. Физиологический сборник, т. 2. Харьков, 1891.
4. R. B. Corey, J. Donahue. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2899.
5. W. L. Brady, J. C. Kendrew, M. F. Perutz. Proc. Roy. Soc., 1950, A203, 321.
6. Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков. Биохимия, 1924, 136, 24.
7. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. М., Госхимиздат, 1954.
8. Л. И. Акимов. Успехи химии, 1950, 19, 697.
9. Н. И. Гаврилов, Н. Д. Зелинский. Вестник МГУ 1947, № 7, 14.
10. Н. И. Гаврилов, А. В. Коперина. ЖОХ, 1947, 17, 335, 2101.
11. Л. И. Акимов, Н. И. Гаврилов, Н. Д. Зелинский. ЖОХ, 1948, 18, 1940.
12. С. Е. Бреслер. Успехи соврем. биологии, 1950, 20, 30.
13. С. Е. Бреслер, Д. Л. Талмуд. Успехи соврем. биологии, 1954, 27, 209.
14. A. Fodor, L. Skun. Biochem. Z., 1930, 228, 315; 1932, 245, 350; 1952, 262, 69.
15. D. Wrinch. Proc. Roy. Soc., 1937, A161, 505.
16. В. С. Садиков. Курс биологической химии. М., Сельхозгиз, 1955, стр. 454.
17. Д. Л. Талмуд. Строение белка. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
18. P. Jordan. Eiweiss Molekule. Stuttgart, 1956.
19. G. R. Tristram. The Proteins. Acad. Press. Ins., N. Y., 1953, p. 221 (русск. перев.: Белки. М., ИЛ, 1957).
20. M. Bergmann, C. Niemann. J. Biol. Chem., 1936, 115, 77; 1937, 118, 301.
21. A. G. Ogston. Trans. Faraday Soc., 1945, 39, 151; 1945, 41, 670.
22. W. Astbury. J. Soc. Leather Trades Chemists, 1940, 24, 69.
23. A. C. Chibnall. Proc. Roy. Soc., 1942, B191, 136.
24. M. F. Perutz. Research, 1949, 2, 53.
25. A. G. Word. J. Phot. Sci., 1955, 3, № 2.
26. A. W. Kenchington, A. G. Word. Biochem. J., 1954, 58, 202.
27. H. Fraenkel-Conrad, H. S. Olcott. J. Biol. Chem., 1954, 161, 259.
28. P. Graber, J. Morel. Bull. Soc. chim. biol., 1950, 32, 643.
29. W. L. Hughes, H. A. Saroff, A. L. Carmey. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2476.
30. R. W. Green, K. P. Ange, L. C. Lam. Biochem. J., 1953, 54, 181.
31. W. A. Schroeder, L. M. Kay, J. Le Gette, J. Honnen, F. C. Green. J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3556.
32. A. H. Gordon, A. J. Martin, L. M. Syng. Biochem. J., 1943, 37, 92.
33. W. Grassmann, K. Riederer. Biochem. Z., 1936, 284, 177.
34. J. H. Bowes, J. A. Moss. Nature, 1951, 168, 514.

35. A. Courts. Nature, 1953, 171, 1099.
36. J. Pouradier, A. M. Venet. J. chim. phys., 1950, 47, 11.
37. H. S. Olcott, J. Morel. Bull. Soc. chim. biol., 1950, 32, 643.
38. В. А. Пчелин. Поверхностно-активные свойства белковых веществ. М., Гизлегпром, 1951.
39. W. Grassmann, G. Ward. Hoppe. Z., 1954, 229, 24.
40. H. Baedtker, P. Doty. J. Phys. Chem., 1954, 58, 958.
41. J. W. Williams, W. M. Saunders, J. S. Cicirelli. J. Phys. Chem., 1954, 58, 774.
42. Б. В. Дерягин, С. М. Леви, В. С. Кольцов. ДАН СССР, 1951, 79, 283.
43. Р. А. Черняк, А. Г. Пасмынский. Коллоидный журнал, 1948, 10, 245; 1952, 14, 204.
44. П. И. Зубов, З. М. Журкина, В. А. Каргин. ДАН СССР, 1954, 67, 659.
45. J. D. Ferry. Advances Protein Chem., 1948, 4.
46. E. V. Guinlock, P. J. Flory, H. A. Scheraga. J. Polymer. Sci., 1955, 16, 383.
47. D. J. Lloyd. Biochem. J., 1920, 14, 166.
48. Van-Slyke. J. Biol. Chem., 1912, 10, 15.
49. А. Г. Пасмынский, Ф. И. Гатовский. ЖФХ, 1947, 20, 714.
50. G. Guastalla. Thex. Montpellier, 1945.
51. J. Pouradier, M. Abribat. J. chim. phys., 1946, 43, 183.
52. Nortrop, Kunitz. J. Gen. physiol., 1920, 10, 161.
53. С. М. Липатов. Проблемы учения о лиофильных коллоидах. Минск. Изд-во АН БССР, 1941. С. М. Липатов, Н. И. Путилова. Koll. Z., 1935, 71, 84; Н. И. Путилова. Коллоидный журнал, 1935, 1, 1.
54. J. Pouradier, A. M. Venet. J. chim. phys., 1952, 49, 85.
55. H. G. Pankhurst, R. C. Smith. Trans. Faraday Soc., 1947, 44, 6.
56. G. Stainsby. Discussion of the Faraday Soc.—Coagulation and Flocculation, 1954, 288.
57. G. Scatchard, J. L. Oncly, J. W. Williams, E. A. Brown. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 19, 80.
58. J. Pouradier, A. M. Venet. J. Chim. phys., 1950, 47, 391.
59. M. Abribat, J. Pouradier. Compt. rend., 1948, 227, 1101.
60. M. L. Huggins. J. Acad. Sci., 1942, 43, 1.
61. M. L. Huggins. J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 1712; Chem. Rev., 1948, 32, 195.
62. Р. К. Штаудингер. Высокомолекулярные соединения. М.—Л., Гос. науч.-техн. изд., 1935.
63. G. V. Schulz. Z. phys. Chem., A, 1937, 179, 321.
64. J. D. Ferry. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2244.
65. G. Stainsby, P. R. Saunders, A. G. Word. J. Polymer. Sci., 1954, 12, 325.
66. G. Stainsby. Nature, 1952, 169, 662.
67. P. R. Taunders, A. G. Ward. Proc. Internat. Conf. Reologi, 1951.
68. J. D. Ferry. Advances Protein Chem., 1948, 4, 1.

Е. А. ЗИМКИН, С. И. ПАРОНИК

О ПРИМЕСЯХ БЕЛКОВОГО ХАРАКТЕРА
В ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЖЕЛАТИНЕ

В фотографической желатине, наряду с другими примесями, содержатся небольшие количества веществ белкового характера [1]. Некоторые из них могут быть сами фотографически активными или же служить источником таких соединений, которые, например, содержат активную серу.

В настоящей работе приведены результаты исследования белка, выделенного из желатины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты образцы фотографических желатин, приготовленных главным образом из оссеина. Навески желатины в 50—100 г растворялись в 0,5—1,0 л 10%-ной соляной кислоты и при комнатной температуре стояли до выпадения осадка. Через несколько дней прозрачная жидкость сливалась, осадок промывался и отделялся на центрифуге от жидкости. Затем осадок подвергался диализу и после промывки спиртоэфирной смесью сушился в вакууме над серной кислотой. Высушенный осадок легко растирался в светло-коричневый порошок. Выделенный продукт показал все основные качественные реакции на белки.

Для характеристики извлеченного из желатины белка в нем определяли общий азот по Кьельдалю и некоторые аминокислоты, в частности цистин и триптофан, наиболее интересные в отношении их влияния на фотографические свойства желатины. Определение указанных аминокислот проводилось колориметрическими методами [2]. Цистин — по методу Весселя, основанному на реакции Флеминга, а триптофан — по методу Вуазенэ-Рода в видоизменении Крауса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о количествах белка, выделенного из различных желатин, и содержание в белке цистина и триптофана приведены в таблице. Из очень чистых желатин белок не выделяется совсем или появляется только в виде следов.

Азота в белке найдено 11,9—12,4%.

Содержание азота и аминокислот в неколлагеновом белке отнесено к продукту, высушенному до постоянного веса при 100—105°.

Выделенный из желатины белок, по наличию в нем цистина и трип-

Содержание
неколлагенового белка в фотографической желатине
и цистина и триптофана в белке

Образец желатины	Количество белка, выделенного из желатины, %	Содержание аминокислот в белке, %	
		цистин	триптофан
1	0,68	3,73	1,19
2	0,51	3,86	1,17
3	0,34	3,71	1,25
4	0,31	4,26	—
5	0,10	4,15	—
6	0,09	2,38	0,98
7	0,09	4,82	—
8	0,06	—	1,16
9	0,04	4,22	1,37
Среднее значение		3,9	1,2

тофана, а также по низкому содержанию общего азота, отличается от самой желатины [2].

По количеству общего азота неколлагеновый белок из желатины очень близок к оссеомукоиду, который описали Хок и Гис [3]; он, несомненно, представляет собой тот же белок, который выделили из желатины Шепард, Гудзон и Хаук [4], несмотря на то, что содержание общего азота получилось у них непостоянным: от 11,0 до 14,6%. Возможно, на химический состав белковых примесей повлияло длительное нагревание при 80—100°, примененное ими для выделения белка.

Белковые примеси желатины, описанные Шепардом и исследованные нами несколько подробнее, являются, вероятно, остатками клеточных белков тканей, органически связанных с коллагеном. Можно предполагать, что в примесях преобладает один вид белка.

Если считать, что органическая сера, определенная Шепардом в неколлагеновом белке, принадлежит цистину, то количество последнего лишь немногим меньше (3,0%) среднего значения содержания цистина в белке, найденного нами.

Основная масса неколлагенового белка извлекается из сырья во время обработки его раствором извести в процессе производства фотографической желатины [1].

При фракционном выплавлении желатины из коллагена, как правило, первые фракции (образцы № 8 и 9) содержат значительно меньше белковых и других примесей, чем последние фракции (образцы № 1 и 2).

Одним из внешних признаков желатины, в которой содержится повышенное количество белковых примесей, является низкая прозрачность ее растворов.

Удаление неколлагенового белка из желатины весьма затруднительно, поскольку он плохо задерживается фильтрами; поэтому необходима тщательная очистка сырья на более ранних стадиях производства желатины.

Источником «естественной» лабильной серы в фотографической желатине считают аминокислоту цистин, которая в результате превращений

дает соединения, содержащие серу, легко вступающую во взаимодействие с ионами серебра во время химического созревания фотографической эмульсии [5].

В кожевенных желатинах сернистых ускорителей созревания обычно больше, чем в костных, поскольку в первом случае в исходном сырье всегда присутствуют вещества, содержащие кератин — белок, богатый цистином.

Лабильная сера, определяемая в зольной жидкости [1] и в фотографической желатине [6], по-видимому, в основном происходит из цистина, который содержится в белковом веществе, сопутствующем коллагену. Остатки этого белка в желатине или продукты его химического превращения, которые иногда могут не проявлять себя фотографически, должны вносить некоторый элемент неопределенности в результаты сопоставления фотографических свойств желатины с количеством содержащейся в ней лабильной серы. Возможно, поэтому и не была установлена В. А. Бекуновым [6] четкая зависимость между указанными выше свойствами желатины.

По исследованиям Штейгмана [7], некоторые белки (альбумины, мукоиды) и аминокислота триптофан, находясь в желатине в виде незначительных примесей, влияют на процесс сенсibilизации фотографических эмульсий золотом. Ароматическая аминокислота триптофан имеет способность реагировать, оставаясь в структуре белковой молекулы. Характерные реакции на триптофан часто проводят в растворе или суспензии белка без его гидролиза [2].

Штейгман считает, что белковые примеси указанного выше характера препятствуют сенсibilизации эмульсий золотом.

Лучшие сорта фотографической желатины, как правило, изготавливаются из первых фракций, которые выплавляются из коллагена, наиболее чистых от всякого рода примесей, в том числе и белковых.

Выводы

1. Из фотографической желатины выделено белковое вещество, содержащее 3,9% цистина и 1,2% триптофана. Предполагается, что это остаток белков, сопутствующих коллагену.
2. Цистин неколлагенового белка может быть источником лабильной серы в желатине.
3. Лучшие сорта фотографической желатины должны быть свободны от примесей неколлагенового белка.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Бекунов. В кн.: П. В. Козлов. Технология фотокиноплёнки. М., Изд-во «Искусство», 1937, стр. 171.
2. Р. Блок, Д. Боллинг. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов. М., ИЛ, 1949.
3. P. B. Hawk, W. J. Gies. Am. J. Physiol., 1901, 5, 387.
4. S. E. Sheppard, J. H. Hudson, R. C. Hauck. J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 760; Koll. Z., 1932, 58, 348; Chem. Zbl., 1933, 1, 3950.
5. J. Pouradier, A. Venet. Sci. et ind. phot., 1956, 27, 297.
6. К. В. Чибисов. В кн.: П. В. Козлов. Технология фотокиноплёнки. М., Изд-во «Искусство», 1937, стр. 57.
7. A. Steigmann. Sci. et ind. phot., 1952, 23, 256; цит.: Химия и химическая технология, 1953, № 5, 150.

С. М. ЛЕВИ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ЖЕЛАТИНЫ И ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

1. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛАТИНЫ

Реологические свойства растворов и студней желатины, а также фотографических эмульсий, имеют исключительно важное значение для технологии производства светочувствительных материалов. Это значение состоит в том, что пластично-вязкие свойства фотографической эмульсии обуславливают режим ее полива [1, 2], определяют ее агрегативную устойчивость в процессе синтеза и полива [3] и создают определенные механические свойства слоя.

Для получения заданных фотографических свойств эмульсионного слоя надлежит обеспечить определенный удельный нанос галоидного серебра на подложку. Из теории полива [1, 2] следует, что величина наноса эмульсии h зависит от скорости полива U и вязкости эмульсии η , а также от предельного напряжения сдвига θ :

$$h = K \frac{(U\eta)^{1/2}}{\sigma^{1/4}} + K_1 \frac{\theta^2}{\sigma^{1/2}}, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение эмульсии; K и K_1 — постоянные, зависящие от условий полива*.

Для того чтобы галоидное серебро в эмульсии не седиментировало, необходимо, чтобы вязкость эмульсии была не ниже некоторого значения, которое, в зависимости от размеров микрокристаллов галоидного серебра, может быть определено по закону Стокса. Вязкость эмульсии также оказывает существенное влияние на физико-механические свойства эмульсионного слоя. В табл. 1 приведены данные о влиянии вязкости и предельного напряжения сдвига для эмульсий с одинаковым соотношением желатины и серебра на прочность набухшего слоя; последняя определена на приборе Г. В. Дерстуганова [4].

Из этих данных видно то исключительное значение, которое имеют реологические свойства желатины для технологии изготовления, а также обработки и эксплуатации эмульсионных слоев.

* Полив эмульсий производится обычно в присутствии смачивателя, обеспечивающего достаточно постоянные значения поверхностного натяжения; поэтому $\sigma^{1/4}$ и $\sigma^{1/2}$ могут быть приняты за постоянные величины.

Таблица 1

Влияние вязкости
и предельного напряжения сдвига
на прочность набухшего эмульсионного слоя

Вязкость эмульсии, сг	Предельное напряжение сдвига, дин·см ⁻²	Весовое отношение желатина серебро	Прочность слой, г
22,5	6,2	1	80
5,6	—	1	40
22,8	6,2	4	85
5,2	—	4	45

Желатина, как и вообще большинство дисперсных систем, обладает сложными реологическими свойствами — вязкостью, предельным напряжением сдвига, тиксотропией. Эти свойства обусловлены особенностями строения желатины [4, 5]*, благодаря которым в растворах желатины возникает большое количество различных межмолекулярных связей. По своим реологическим свойствам желатина является характерным представителем ряда лиофильных коллоидов; поэтому на ее растворах подтверждено большинство реологических закономерностей дисперсных систем.

Ф. Н. Шведов [6, 7] вывел и на примерах 0,5%-ного и 1%-ного растворов желатины подтвердил закон течения пластичновязкой среды:

$$\tau = \tau_0 \frac{dv}{dx} + \theta, \quad (2)$$

где τ — напряжение сдвига (деформирующее усилие); $\frac{dv}{dx}$ — градиент скорости.

Он показал, что течение разбавленных растворов желатины выражается уравнением (1). На рис. 1 это уравнение представлено в графической форме в системе координат $\tau, \frac{dv}{dx}$. Из уравнения (1), известного под названием Шведова—Бингама** следует, что течение дисперсной системы начинается лишь после того, как напряжение сдвига превысит некоторое значение, так называемое предельное напряжение сдвига. Если последнее будет равно нулю, то уравнение Шведова—Бингама превратится в хорошо известное уравнение вязкого течения Ньютона (см. кривую 2 на рис. 1). Если напряжение сдвига меньше предельного значения θ , то жидкость ведет себя как упругое «твердое» тело, т. е. имеет упругость формы. Упругие тела, в том числе и дисперсные системы при известных значениях напряжения сдвига, оказывают сопротивление упругой деформации и после снятия деформирующего напряжения имеют способность возвращаться к своей первоначальной форме, которая им была присуща до деформации.

* См. также в настоящем сборнике статью С. М. Леви, стр. 120.

** Уравнение (1) называют уравнением Шведова—Бингама потому, что, независимо от Шведова, который вывел это уравнение в 1880 г., в 1921 г. к этому же уравнению на основании экспериментальных данных пришел Бингам [12]. Долгие годы приоритет Шведова оставался без должного внимания и лишь недавно восстановлен Вольфовичем.

Шведов измерил модуль упругости растворов желатины, оказавшийся равным 0,535 дин·см⁻². В силу своей особой структуры дисперсным системам присуще свойство релаксации, т. е. «рассасывания» напряжения, постепенного перехода тела из неравновесного состояния, вызванного внешними причинами — деформацией, в равновесное состояние. Наблюдая процесс релаксации растворов желатины, Шведов установил, что в ней напряжения полностью не рассасываются, и на основании этого подтвердил выведенный им закон релаксации дисперсных систем. Наконец,



Рис. 1. Теоретическая реологическая кривая пластично-вязкой среды.

1 — пластично-вязкая среда; 2 — вязкая ньютоновская жидкость; $\theta_{ст}$ — статическое предельное напряжение сдвига; $\theta_{дин}$ — динамическое предельное напряжение сдвига.

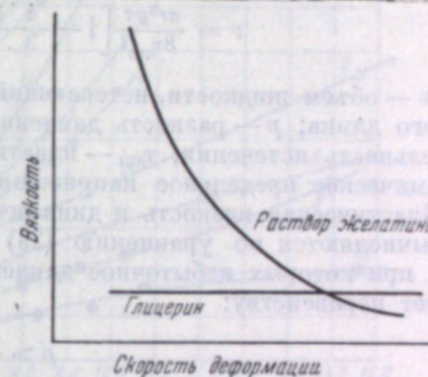


Рис. 2. Влияние скорости деформации на величину вязкости глицерина и 0,5%-ного раствора желатины (в отн. единицах) по данным Шведова.

Шведов установил, что дисперсные системы имеют аномалию вязкости, выражающуюся в том, что величина вязкости зависит от скорости деформации. На рис. 2 показана аномалия вязкости растворов желатины с концентрацией 0,5% по данным, полученным Шведовым. Из своих опытов Шведов установил, что при изменении скорости вращения ротационного вискозиметра в 15 раз вязкость раствора желатины изменилась в 7 раз; из сравнительного опыта с глицерином видно, что вязкость его остается неизменной при различной скорости деформации*. Позднее Б. П. Вейнберг [9], используя результаты опытов Шведова, вычислил предельное напряжение сдвига растворов желатины, которое оказалось равным для 0,5%-ного раствора 0,009 дин·см⁻², а для 1,0%-ного — 2 дин·см⁻².

Работы Шведова, в которых формулированы основные законы течения дисперсных систем, подвергались многочисленным проверкам и обсуждениям. В 1893 г. Колин [10], а позднее Фрааз [11] подтвердили наличие упругих свойств у 0,5%-ного и 1,0%-ного растворов желатины. Они наблюдали уменьшение предельного напряжения сдвига у растворов желатины при выстаивании и гидролизе. Гаррет [12], Гатчек [13] и Ранкип [14] наблюдали аномалию вязкости растворов желатины. Мишо [16] измерил предельное напряжение сдвига растворов желатины с концентрацией от 0,05 до 0,15%, которое оказалось в пределах 0,043—8,90 дин·см⁻².

* Недавно И. Думанский и А. Хайленко [8] установили, что глицерин при малых напряжениях сдвига дает отклонения от закона вязкого течения Ньютона и имеет предельное напряжение сдвига.

Последняя величина явно завышена по сравнению с результатами других измерений [6, 9, 17, 18]. По данным Ролофа и Шинье [15] модуль сдвига 0,2—0,6%-ного раствора желатины колеблется в пределах 0—150 $\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}$ для растворов с концентрацией 0,2—0,4%.

Уравнение Шведова — Бингама было неоднократно интегрировано для различных случаев деформаций [7, 9, 20] и, в частности, Букингом [20] решил эту задачу для случая истечения через капилляр. При этом была получена следующая зависимость:

$$v = \frac{\pi r^4 p \tau}{8 \eta_{\text{пл}} l} \left[1 - \frac{4}{3} \frac{2\theta}{rp} + \frac{1}{3} \left(\frac{2\theta_{\text{дин}}}{rp} \right)^4 \right], \quad (2a)$$

где v — объем жидкости, истекающий за время t ; r — радиус капилляра; l — его длина; p — разность давлений на концах капилляра; τ — продолжительность истечения; $\eta_{\text{пл}}$ — пластическая (Шведова) вязкость; $\theta_{\text{дин}}$ — динамическое предельное напряжение сдвига.

Пластическая вязкость и динамическое предельное напряжение сдвига вычисляются по уравнению (2a) для больших скоростей истечения [17], при которых избыточное давление сравнительно велико и удовлетворяет неравенству:

$$p \gg \frac{\theta_{\text{дин}}}{r}. \quad (3)$$

При соблюдении этого условия в уравнении (2a) последний член во втором множителе становится весьма малым и для этого случая оно весьма хорошо приближается к уравнению своей асимптоты:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi r^4}{8 \eta_{\text{пл}} l v} \left[p - \frac{4}{3} \frac{2\theta_{\text{дин}}}{rp} \right]. \quad (4)$$

При пересечении с осью абсцисс эта прямая отсекает на ней отрезок

$$p_{\text{лд}} = \frac{8}{3} \frac{\theta_{\text{дин}}}{r}, \quad (5)$$

по величине которого можно вычислить $\theta_{\text{дин}}$ по уравнениям (2a) или (4) — $\eta_{\text{пл}}$.

До последнего времени приложимость уравнения Шведова — Бингама была подтверждена только на разбавленных растворах желатины. Нами показана его справедливость также для концентрированных растворов желатины от 0,5 до 15% (2a).

В реологической кривой пластично-вязкой среды (рис. 1, крив. 1) можно установить следующие участки. Отрезок OC , показывающий давление $p_{\text{лд}}$, при котором начинается течение, и характеризующий динамическое предельное напряжение сдвига $\theta_{\text{дин}}$; отрезок OB , показывающий фактическое наименьшее давление $p_{\text{ст}}$, при котором начинается течение, и характеризующий статическое предельное напряжение сдвига * $\theta_{\text{ст}}$; отрезок OD — абсцисса точки начала прямолинейного участка реологической кривой, показывающей то давление p_1 , при котором справедливо уравнение (4).

Таким образом, измерив величину $p_{\text{лд}}$, можно вычислить динамическое предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость. В табл. 2

* Статическим напряжением сдвига называется минимальное значение напряжения сдвига (для случая истечения через капилляр — минимальное избыточное давление), при котором начинается течение, динамическое напряжение сдвига характеризует начало течения по закону Ньютона, т. е. по линейной зависимости.

приведены экспериментальные величины $p_{\text{лд}}$, $\theta_{\text{дин}}$, $p_{\text{ст}}$, p_1 , $\frac{\theta}{r}$, а также динамического предельного напряжения сдвига и пластической вязкости $\eta_{\text{пл}}$

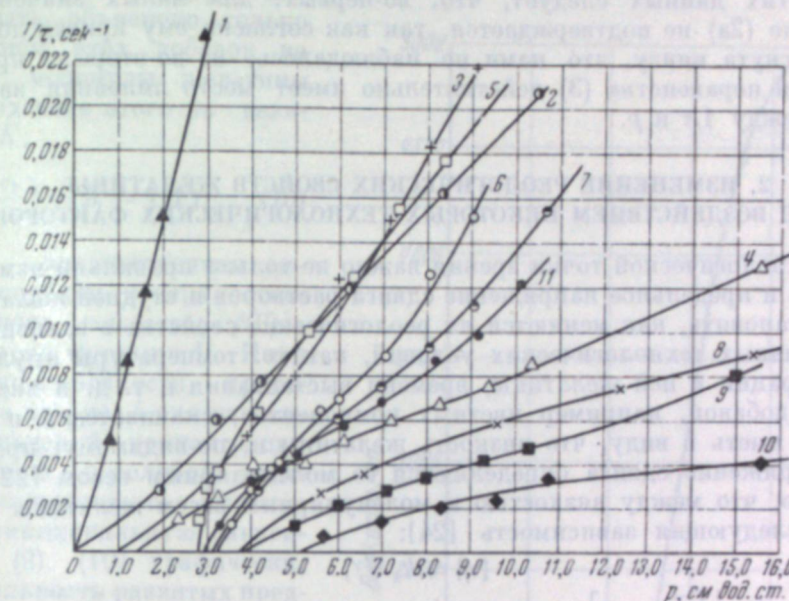


Рис. 3. Реологические кривые для растворов желатины с цветными компонентами (1, 2, 4, 8 и 9) и фотографических эмульсий (3, 5, 6, 7, 10 и 11) для малых градиентов скоростей (нелинейный участок кривой).

Таблица 2

Значение реологических характеристик для растворов желатины с цветной компонентой и фотографических эмульсий

Обозначение и кривая рис. 3	Испытуемая жидкость	$p_{\text{лд}}$, см	$p_{\text{ст}}$, см	$\theta_{\text{дин}}$, $\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}$	$\eta_{\text{пл}}$, сп	p_1 , см	$\frac{\theta}{r}$
8	4%-ная желатина с цветной компонентой	9,0	3,8	58,9	39,0	26	0,67
6	Эмульсия цветная	5,0	3,2	33,0	11,2	10,0	0,34
5	Эмульсия цветная с цветной компонентой	5,0	2,8	33,0	23,8	15,0	0,34
10	Эмульсия цветная	11,5	5,2	75,0	27,8	20,0	0,80
9	6%-ная желатина с цветной компонентой	8,5	3,9	55,0	40,0	15	0,63
3	Эмульсия цветная	3,0	1,0	19,5	10,4	3	2,2
7	Эмульсия цветная	5,0	3,3	32,5	14,8	11	3,5
1	6%-ная желатина с цветной компонентой 75%*	0,5	0	10,0	2798	5	—
4	6%-ная желатина с цветной компонентой 50%*	3,0	1,4	59,0	1203	5	2,3
2	6%-ная желатина с цветной компонентой 30%*	10,0	0	195,0	248	15	7,4

* Количество 5%-ного раствора цветной компоненты, введенной в 6%-ный раствор желатины.

для растворов желатины и фотографических эмульсий. На рис. 3 приведены реологические кривые растворов желатин и эмульсий, физико-механические свойства которых даны в табл. 2.

Из этих данных следует, что, во-первых, для малых значений p уравнение (2а) не подтверждается, так как согласно ему кривая должна быть выгнута книзу, что нами не наблюдалось, и, во-вторых, при соблюдении неравенства (3) действительно имеет место линейная зависимость между $1/\tau$ и p .

2. ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛАТИНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

С технологической точки зрения важно не только правильно измерить вязкость и предельное напряжение сдвига растворов и студней желатины, но и установить, как меняются их реологические свойства в зависимости от различных технологических условий, как то: температуры эмульсии, концентрации в ней желатины, времени выстаивания и т. д. и введение разных добавок, например цветных компонентов, смачивателей и т. д. Следует иметь в виду, что вязкость желатины и, по-видимому, предельное напряжение сдвига определяются ее молекулярным весом [22, 23]. Известно, что между вязкостью и молекулярным весом желатины существует следующая зависимость [24]:

$$[\eta] = k_1 M^\gamma, \quad (6)$$

где $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \left[\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right]$ — приведенная вязкость; η_0 — вязкость растворителя, η_0 — вязкость раствора желатины концентрации c ; k_1 и γ — постоянные; M — молекулярный вес. Из рассмотрения уравнений (6) видно, что вязкость данного раствора желатины может меняться или вследствие изменения формы молекул желатины или вследствие их агрегации. Для объяснения явлений изменения вязкости дисперсных систем, в том числе и растворов желатины, используется уравнение вязкости Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + K\varphi), \quad (7)$$

где φ — отношение суммарного объема частиц к объему всей среды; K — численный коэффициент, равный по Эйнштейну для сферических частиц — 2,5. Формула (7) применима к растворам желатины [18]. Для случая, когда частицы, и в частности частицы желатины, имеют несферическую форму, к ним применима формула Симха [25]:

$$K = \frac{f}{15 \left[\ln(2f) - \frac{3}{2} \right]} + \frac{f}{5 \left[\ln(2f) - \frac{1}{2} \right]} - \frac{14}{15}, \quad (8)$$

где $f = \frac{a}{b}$ — отношение большой оси эллипсоида (a) к малой (b), характеризующее вытянутость молекулы. Формула Симха применялась ранее [18] для определения формы молекул желатины. Установлено [18, 22], что под действием поверхностно-активных добавок, вследствие изменения формы молекулы желатины, происходит увеличение вязкости системы. Изменение вязкости происходит под действием малых количеств веществ. Показано [18, 22, 24], что такое изменение вязкости может происходить вследствие сорбции желатиной поверхностно-активных добавок. Влияние сорбции на удельную вязкость растворов желатины выражается следующим уравнением [18]:

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = f \left(\frac{c_1}{c} \right), \quad (9)$$

где c_1 — объемная концентрация поверхностно-активного вещества, c — концентрация желатины. Из формулы (8) следует, что резкое изменение вязкости растворов желатины под действием малых добавок поверхностно-активных веществ может быть объяснено только влиянием этих добавок на форму молекулы желатины и вследствие этого на величину K :

$$f \left(\frac{c_1}{c} \right) = K = f(\Gamma), \quad (10)$$

где Γ — количественная мера адсорбции поверхностно-активного вещества; $f(\Gamma)$ — некоторая функция Γ . Имея величины вязкости, приведенные на рис. 4 для различных значений концентрации желатины c и голубой цветной компоненты c_1 , выражаем функциональную зависимость (9), (10) графически. Правильность развитых представлений подтверждается тем, что получается единая кривая для любых, не слишком малых значений концентрации желатины c и не слишком больших значений концентрации цветной компоненты c_1 , что показано на рис. 5. Используя результаты, показанные на рис. 5, получаем, что $K_0 = 35$ и $K_m = 110$, где K_0 относится к форме цепей желатины в отсутствие компоненты и K_m — максимальное значение K в присутствии компоненты. Отсюда, пользуясь уравнением Симха, получаем $f_0 = 19$ и $f_m = 38$, с аналогичным смыслом индексов; те же результаты получены и для других компонентов. Таким образом, цветные компоненты приводят к вытягиванию молекулы желатины с увеличением ее длины в два раза, следствием чего является наблюдаемый рост вязкости*.

* Ф. Эва [37] исследовал влияние цветных компонентов на вязкость растворов желатины, но выводы, к которым он приходит, с нашей точки зрения, ошибочны.

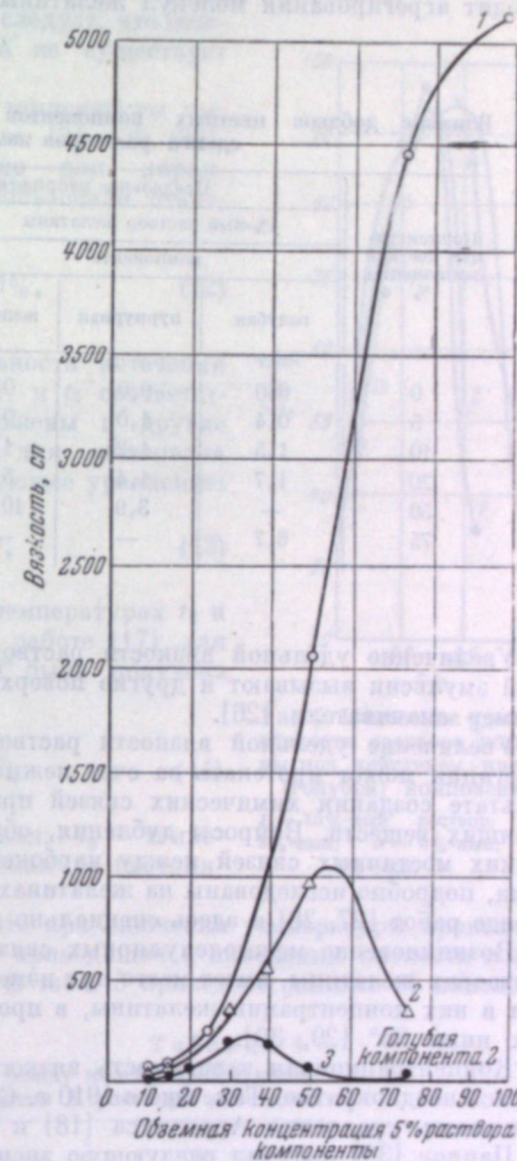


Рис. 4. Изменение удельной вязкости раствора желатины под действием цветной (голубой) компоненты.

1 — 6%-й раствор желатины; 2 — 5%-й; 3 — 4%-й.

В табл. 3 приведено изменение предельного напряжения сдвига при добавлении цветных компонентов (изменение вязкости этих растворов дано на рис. 4). Эти величины показывают, что в данном случае не происходит агрегирования молекул желатины, а только изменение их формы.

Таблица 3

Влияние добавок цветных компонентов на предельное напряжение сдвига растворов желатины

Концентрация цветной компоненты, %	Предельное напряжение сдвига, дин·см ²				
	4%-ный раствор желатины			5%-ный раствор желатины	
	компонента			компонента	
	голубая	пурпурная	желтая	голубая	желтая
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	0,4	1,0	0,0	0,0	1,7
10	1,5	1,25	1,4	1,1	—
20	1,7	1,4	5,1	2,3	—
50	—	3,9	10,4	3,5	4,2
75	6,7	—	—	11,3	8,0

Увеличение удельной вязкости растворов желатины и фотографической эмульсии вызывают и другие поверхностно-активные вещества, например смачиватели [26].

Увеличение удельной вязкости растворов желатины вследствие их агрегации может протекать за счет межмолекулярных связей или в результате создания химических связей при добавлении так называемых дубящих веществ. Вопросы дубления, обусловленные образованием коротких мостичных связей между карбоксильными или аминными группами, подробно исследованы на желатинах и фотографических эмульсиях в ряде работ [27, 28] и здесь специально не рассматриваются.

Возникновение межмолекулярных связей, т. е. агрегация молекул в растворах желатины, имеет место при изменении температуры и увеличении в них концентрации желатины, в процессе старения при температурах ниже 35° [29, 30].

Концентрационная зависимость вязкости растворов желатины измерялась неоднократно. Так, еще в 1910 г. С. М. Левитес [31] показал применимость уравнения Аррениуса [18] к растворам желатины. Позднее С. Папков [30] получил следующую экспериментальную зависимость:

$$\lg \eta_c = kc^{\alpha}, \quad (11)$$

где k и α — постоянные; c — концентрация. Постоянные k и α зависят от сорта желатины и при испытании трех образцов желатины с концентраций растворов 0,8—23% изменились в следующих пределах: k — от 0,2254 до 0,2588, α — от 0,77 до 0,78. С. П. Шувалов [33] подтвердил на растворах желатины с концентрацией 4—20% справедливость концентрационного уравнения Аррениуса. При этом он установил, что постоянная k для двух испытанных образцов желатины была 0,0964 и 0,1082.

Нами на 15 образцах товарной желатины с концентрацией 0,1—15%

также подтверждена правильность уравнения Аррениуса. В табл. 4 приведены значения постоянной k уравнений (8) в сопоставлении с молекулярным весом желатины для четырех образцов желатины.

Из приведенных данных следует, что между молекулярным весом и K не существует определенной зависимости.

Зависимость вязкости от температуры выражается различным образом [34, 35, 36]. Так, например, первоначально для характеристики этого свойства использовали температурный коэффициент [35].

$$K_t = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{t_2 - t_1} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где φ_1 и φ_2 — продолжительности истечения раствора при температурах t_1 и t_2 соответственно. Позднее были предложены и другие формулы. М. И. Шор [35] для интервала температур 30—40° дает следующее уравнение:

$$\eta_{t_1} = \eta_{t_2} e^{q(t_2 - t_1)}, \quad (13)$$

где η_{t_1} и η_{t_2} — вязкости при температурах t_1 и t_2 , q — постоянная. В другой работе [17] для интервала температур 26—40° была получена аналогичная зависимость

$$\eta_{t_1} = \eta_0 e^{B(t - t_0)^{-1/2}}, \quad (14)$$

где η_{t_1} — вязкость растворителя; t_0 — температура студения, принимаемая за постоянную, и B — постоянная.

Нами было установлено, что при снижении температуры происходит агрегация молекул желатины, приводящая к изменению вязкости и предельного напряжения сдвига. В табл. 5 приведены данные об изменении

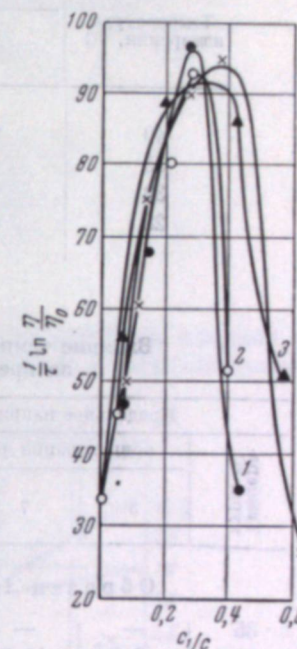


Рис. 5. Изменение удельной вязкости раствора желатины под действием цветной (голубой) компоненты.

1 — 10%-ный раствор; 2 — 8%-ный; 3 — 6%-ный; 4 — 4%-ный.

Таблица 4
Зависимость между молекулярным весом и коэффициентом K раствора желатины

Молекулярный вес	K
59 000	0,137
92 000	0,167
130 000	0,165
145 000	0,165

приведенной вязкости растворов желатины различной температуры, а в табл. 6 — данные о влиянии температуры и концентрации желатины на предельное напряжение сдвига [22].

Таблица 5

Изменение приведенной вязкости растворов желатины различной температуры

Температура измерения, °C	Приведенная вязкость для желатины		
	1	2	3
40	0,16	0,12	0,15
35	0,30	0,20	0,20
30	0,45	0,50	0,30
28	0,75	0,90	—

Таблица 6

Влияние температуры и концентрации желатины на предельное напряжение сдвига

Предельное напряжение сдвига раствора желатины, $\text{дин}\cdot\text{см}^{-2}$								
Температура, °C	концентрация раствора, %			Температура, °C	концентрация раствора, %			
	3	7	10		5	7	10	
Образец 1				Образец 2				
35	—	—	5,0	35	—	—	2,8	
30	9,0	10,9	27,5	30	2,8	3,9	5,8	
29	—	19,2	—	28	3,2	7,1	8,2	
28	17,1	33,4	—	27	3,9	17,8	28,5	
				26	8,2	—	—	

При выстаивании растворов желатины в них происходит тиксотропное изменение вязкости. Нами показано [17], что вначале изменение вязкости во времени для концентрации раствора свыше 3% может быть выражено экспоненциальной зависимостью, которая поясняется на рис. 6.

$$\eta_z = \eta_0 e^{kz}, \quad (15)$$

где η_z — вязкость раствора при выстаивании в течение времени; z , η_0 — вязкость раствора для времени $z = 0$; e и k — постоянные. При дальнейшем выстаивании между отдельными агрегатами желатины возникают более устойчивые связи, которые приводят к дальнейшему росту вязкости и предельного напряжения сдвига, протекающей ниже 35° непрерывно.

Тиксотропный рост вязкости и развитие структуры протекает ниже 35° и при этом в системе непрерывно растут упругие свойства. Ролоф и Шини [15] наблюдали изменение модуля упругости растворов желатины различной концентрации в течение 5 суток при 10—12°. В табл. 7 приведены некоторые данные из этой работы.

Из всех рассмотренных данных видно, что с технологической точки зрения одинаково важно стабилизировать вязкость эмульсии как путем ее термостатирования, так и созданием определенного режима полива. Влияние концентрации серебра в эмульсии представляет существенный интерес, особенно если учесть возможность широкого изменения содер-

Таблица 7

Изменение модуля упругости раствора желатины во времени

Продолжительность выстаивания, сутки	Модуль упругости, $\text{дин}/\text{см}^2$, для растворов желатины различных концентраций, %		
	0,600	0,425	0,200
1	159	—	0
2	1276	627	0
3	1350	893	0
4	2160	1026	0
5	—	1138	0,72

жания серебра при производстве эмульсии с выделением твердой фазы, позволяющей резко увеличить содержание серебра в эмульсионном слое.

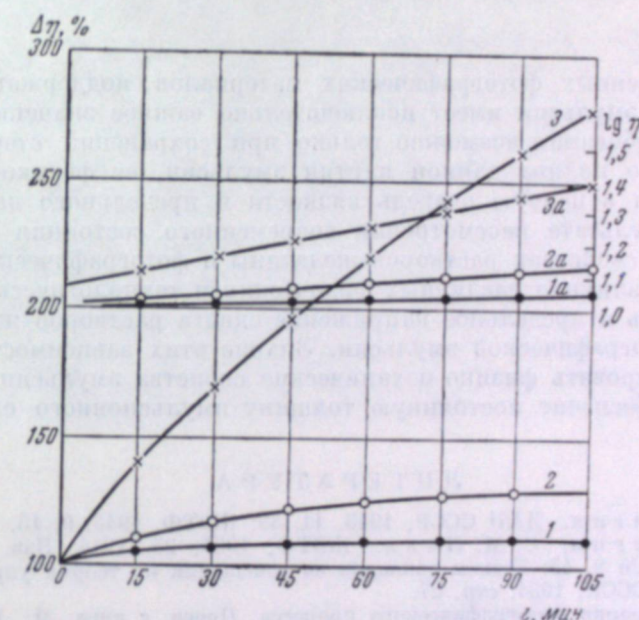


Рис. 6. Изменение вязкости раствора желатины во времени.

1 — 16%-ный раствор желатины; 2 — 8%-ный; 3 — 6%-ный.
Кривые 1, 2, 3 относятся к значениям $\Delta\eta\%$, кривые 1а, 2а и 3а — к значениям $\lg \eta$.

Как было показано, серебро является активным наполнителем [36] в фотографическом слое и поэтому оказывает существенное влияние на физико-механические и адсорбционные свойства эмульсии. В табл. 8 приведена зависимость между относительным содержанием желатины и серебра в эмульсии (ρ^*) и физико-механическими свойствами эмульсии.

Из приведенных в таблице данных видно, что с увеличением количества серебра в эмульсии при неизменной концентрации желатины, возрастают ее вязкость и предельное напряжение сдвига, что также оказывает влияние и на физико-механические свойства эмульсионного слоя.

Таблица 8

Влияние содержания серебра в эмульсии
на ее физико-механические свойства [37]

5%-ный раствор желатинны				10%-ный раствор желатинны			
отношение желатина серебро ρ^*	вязкость, сп	предельное напря- жение сдвига, дин·см ⁻²		отношение желатина серебро ρ^*	вязкость, сп	предельное напря- жение сдвига, дин·см ⁻²	
		раствор	студень			раствор	студень
0,2	8,3	6,2	825	0,2	27,1	10,8	2300
0,5	5,6	3,1	660	0,5	24,4	7,7	2000
1,0	5,6	0,2	600	1,0	22,5	6,2	1500
2,0	5,6	0,2	600	2,0	22,5	6,2	1500
4,0	5,2	0,2	600	4,0	22,8	4,7	1500
Желатина	5,2	0,2	600	Желатина	18,3	3,1	1500

Для современных фотографических материалов поддержание постоянства наноса эмульсии имеет исключительно важное значение. Соблюдение этого требования возможно только при сохранении стабильными, в течение всего полива данной партии эмульсии, ее физико-механических свойств и в первую очередь вязкости и предельного напряжения сдвига. В результате рассмотрения современного состояния вопроса о реологических свойствах растворов желатинны и фотографических эмульсий показано влияние различных физических и технологических факторов на вязкость и предельное напряжение сдвига растворов желатинны и расплавов фотографической эмульсии. Знание этих зависимостей позволяет стабилизировать физико-механические свойства эмульсии во время полива, что обеспечит постоянную толщину эмульсионного слоя.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Б. В. Дерягин. ДАН СССР, 1943, 11, 39; ЖЭТФ, 1945, 9, 15.
- Б. В. Дерягин, С. М. Леви. ЖЭТФ, 1955, 25, 1914; Изв. АН СССР, ОТН, 1955, № 9, 43; Тезисы докладов на совещании по теории упругости. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 27.
- К. Миз. Теория фотографического процесса. Перев. с англ. М., Гостехиздат, 1949.
- Г. В. Дерстуганов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 200.
- J. Veermans. Belg. Chem. Ind., 1955, № 4, № 5, 20; А. Г. Пасынский, В.А. Белицер. Успехи соврем. биологии, 1953, 26, 236.
- Ф. Н. Шведов. J. Phys., 1889, 8, 341; 1890, 9, 340; La rigidité de liquides, Rapport Congrès international physique. Paris, 1900, 478.
- С. М. Леви. Коллоидный журнал, 1955, 17, 158; М. П. Волярович, С. М. Леви. Коллоидный журнал, 1956, 18, 129.
- И. Думанский, А. Хайленко. Коллоидный журнал, 1953, 15, 426.
- Б. П. Вейнберг. Ж. русского физ.-хим. об-ва, физ. отд., 1903, 6, 374; 1907, 11, 39; 1912, 44, 201.
- J. Colin. Compt. Rend., 1893, 116, 1251.
- E. Fraas. Ann. Physik, 1894, 53, 1074.
- H. Garret. Phil. Mag., 1903, 6, 374.
- Э. Гатчек. Вискозиметрия жидкостей. Перев. с англ. М., Гостехиздат, 1932.
- A. O. Rankin. Phil. Mag., 1906, 9, 64.
- Rohloff, Shnie. Phys. Z., 1906, 64, 100.
- F. Michaud. Compt. Rend., 1922, 174, 1282.

- Б. В. Дерягин, С. М. Леви. Коллоидный журнал, 1953, 15, 24.
- Б. В. Дерягин, С. М. Леви, В. С. Кольцов. ДАН СССР, 1951, 89, 283.
- E. Bingham. Fluidity and Plasticity. N. Y., 1922.
- E. Buckingham. Proc. Am. Soc. Test. Mater., 1921, 21, 1154.
- М. П. Волярович. Коллоидный журнал, 1954, 16, 227.
- С. М. Леви. Аннотации докладов Всесоюзного съезда по теоретической и прикладной механике, 1960, стр. 386.
- J. D. Ferry. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2244.
- J. Pouradier, A. M. Venet. J. Chim. phys., 1950, 47, 11; 391; 1952, 49, 85.
- R. Simha. J. Phys. Chem., 1940, 44, 25.
- С. М. Леви. Коллоидный журнал, 1957, 19, 78.
- А. Н. Михайлов. Физико-химия дублирования. М., Гизлегпром, 1952.
- В. Л. Зеликман. Техника кино и телевидения, 1959, 3, № 6, 47.
- R. H. Voque. J. Am. Chem. Soc., 1921, 43, 1767; 1922, 44, 1313.
- S. S. Sheppard. J. Phys. Chem., 1925, 29, 1223.
- С. М. Левитес. Ж. русского физ.-хим. об-ва, ч. хим., 1901, 33, 729.
- А. Г. Пасынский, Р. А. Черняк. Коллоидный журнал, 1948, 10, 245; 1952, 14, 204.
- С. П. Шувалов. Кинофотохим. пром-сть, 1938, № 10, 18.
- A. Fodor, K. Meyer. Kolloid. Z., 1928, 44, 314.
- М. И. Шор. ЖПХ, 1951, 7, 24.
- С. М. Леви. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 3, 106.
- F. Evva, J. Berty. Kolloid. Z., 1956, 149, 10.

В. М. УВАРОВА, В. А. МЫЛЬЦЕВА

ИЗЫСКАНИЕ ПУТЕЙ УЛУЧШЕНИЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ ДЛЯ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Целью работы являлось получение эмульсионных слоев, имеющих равновесную, ненапряженную структуру макромолекул желатины.

Под равновесной структурой молекул высокомолекулярных соединений подразумевается такая конфигурация их, при которой молекулы имеют минимальную потенциальную энергию. Равновесная система, имеющая энергетически устойчивое расположение макромолекул желатины, должна обеспечить минимальные и постоянные деформации слоя в процессе его фотографической обработки.

В случае неравновесных, напряженных слоев с высокой степенью набухания в процессе фотографической обработки может произойти необратимое перемещение макромолекул желатины. Поэтому следы частиц, зарегистрированные в «напряженном» сухом слое, при снятии напряжений в процессе обработки могут искажаться.

Известно, что физико-механические свойства слоев из высокомолекулярных соединений определяются структурой их молекул, т. е. их взаимным расположением, формой и взаимодействием. Поэтому о характере структуры слоев из желатины можно судить по изучению физико-механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Методика исследования

Механические свойства эмульсионных слоев исследовались по кривым деформации, характеризующим зависимость деформации тела от приложенной нагрузки. Кривые деформации снимались при помощи динамометра типа Шоппер: по оси ординат откладывалась нагрузка в килограммах, по оси абсцисс — удлинение (деформация) в миллиметрах. Перед испытанием эмульсионные слои кондиционировались при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 58 и 30%.

Разрывная прочность P_p [$\frac{кг}{мм^2}$] определялась путем деления нагрузки на площадь сечения испытуемого слоя.

На основании кривой деформации, полученной при помощи динамометра, строилась графическая зависимость напряжения от деформации. По наклону прямолинейного участка определялся модуль Юнга E [$\frac{кг}{мм^2}$]. Совпадающие величины значений модуля Юнга получаются также из

закона Гука. Эластичность характеризовалась величиной, обратной модулю α [$\frac{мм^2}{кг}$].

В связи с тем, что деформация эмульсионного слоя в процессе фотографической обработки зависит от степени набухания слоя, был исследован процесс набухания.

Исследовалось весовое набухание. Набухание слоев проводилось в дистиллированной воде и 0,5%-ном растворе уксусной кислоты при 18—20 и 6—7°, а также в стадиях фотографической обработки. Степень набухания характеризовалась количеством жидкости, поглощенной одним граммом воздушно-сухой эмульсии, и выражалась в процентах.

Исследовался также характер набухания. В зависимости от структуры слоя из высокомолекулярных соединений может наблюдаться изотропия или анизотропия набухания. Изотропия набухания свидетельствует о равновесной структуре макромолекул, т. е. о равноценности разных направлений в сухом слое. Анизотропия набухания свидетельствует о неравноценности разных направлений в слое. Коэффициент анизотропии набухания вычислялся следующим образом [1]:

$$A = \frac{H}{H_0} : \frac{l}{l_0},$$

где H_0 , H — толщина слоя до и после набухания; l_0 , l — линейный размер слоя до и после набухания.

Характеристикой, позволяющей судить о равновесности или неравновесности структуры слоя, является усадка слоя при прогреве. Если макромолекулы находятся в энергетически устойчивом положении (минимум потенциальной энергии), то прогрев не вызовет изменений размеров слоя. Если макромолекулы находятся в неустойчивом положении, то в результате прогрева растянутые цепи (участки цепей) принимают согнутую, более устойчивую форму, что приводит к самопроизвольному сокращению размеров слоя. С известной точностью можно считать, что величина усадки пропорциональна существующим в слое напряжениям.

Для выявления усадки эмульсионные слои выдерживались при 36° и $\phi=100\%$ в течение трех суток. Величина тепловой усадки характеризовалась относительным изменением линейных размеров слоя (плоскости и толщины) и выражалась в процентах.

Таким образом, по характеру кривой деформации, изменению степени набухания, характеру набухания, по усадке можно судить о структуре макромолекул желатины эмульсионного слоя.

2. Результаты опытов

Исследование физико-механических свойств эмульсионных слоев, в которых связующей средой является желатина, дало следующие результаты.

Кривые деформации обычных эмульсионных слоев, приведенные на рис. 1, а, аналогичны кривым для упруго-хрупкого тела. Характер кривых деформации слоев от дубления зависит мало.

Как видно из табл. 1, слои являются прочными, недостаточно эластичными системами (модуль Юнга 18—20 $кг/мм^2$ при влажности слоя 3,5%). Влажность слоя выражена в процентах по отношению к весу сухого слоя.

Прочность и эластичность слоев зависит от содержания влаги в слое. При уменьшении влажности слоя до 1,2% модуль Юнга возрастает до 340 $кг/мм^2$. Вследствие этого при потере влаги слои становятся хрупкими,

чем и объясняется разрушение слоя (на твердой подложке) при длительном пребывании слоя в высоком вакууме. Величина тепловой усадки обычных эмульсионных слоев (табл. 2) свидетельствует о неравновесной структуре макромолекул желатины в этих слоях.

Обычные слои (малозадубленные) имеют высокую степень набухания в водных растворах, особенно при $pH = 3,5$ и ниже (табл. 2). Набухание носит анизотропный характер.

Увеличение степени задубленности эмульсионных слоев (до температуры сползания 98°) приводит только к снижению степени набухания в 2 раза по сравнению с обычными слоями).

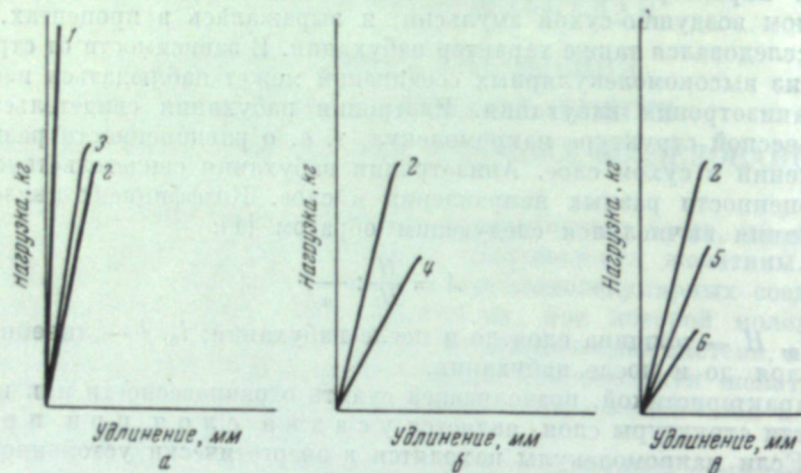


Рис. 1. Кривые деформации эмульсионных слоев для ядерных исследований.

1 — слой не пластифицирован и не задублен; 2 — слой пластифицирован, 3 — слой пластифицирован и задублен (до температуры сползания 98°); 4 — пластифицированный слой прогрет при 120° в течение 5 мин.; 5 — слой, в котором часть желатины замещена на п. а. в.; 6 — слой, в котором часть желатины заменена поверхностно-активными веществами и поливиниловым спиртом.

Усадка слоя существенно не меняется, эластичность уменьшается, что обуславливает повышение нестабильности свойств во времени.

Исследование физико-механических свойств эмульсионных слоев, пластифицированных гигроскопическими веществами (гликолями, подиглицеридами алкенилйantarной кислоты), показало (табл. 3), что степень набухания и усадка таких слоев не уменьшаются; эластичность слоев сравнима с эластичностью обычных слоев при одинаковом содержании влаги в них (влажность слоя $\sim 4,0\%$).

При уменьшении содержания влаги в слое (кондиционирование слоев при $\phi = 30\%$) прочность возрастает, эластичность уменьшается (модуль Юнга равняется $300-350 \text{ кг/мм}^2$).

Таким образом, слои, пластифицированные указанными веществами, аналогичны обычным пластифицированным слоям, т. е. в этих случаях пластифицирующее действие оказывает вода, адсорбированная гигроскопическими веществами.

Были исследованы физико-механические свойства бесподложечных слоев G-5 Ильфорд 600 мк толщины (выпуск 1957 г.) по той же методике, что и для эмульсионных слоев НИКФИ.

На рис. 2 приведены кривые деформации эмульсионных слоев G-5 с различным содержанием влаги в слоях. В табл. 4 даны характеристики

механических свойств. В табл. 5 приведены предельное набухание и изменение линейных размеров слоев G-5 при набухании в дистиллированной воде и $0,5\%$ -ном растворе уксусной кислоты при $18-20$ и $6-7^\circ$.

На основании данных этих таблиц можно заключить, что слои G-5 отличаются по своим физико-механическим свойствам от слоев, в которых носителем является натуральная желатина.

Совокупностью свойств слоя — механических, степени набухания и величины тепловой усадки — можно характеризовать состояние молекул высокомолекулярных соединений в слое.

Можно предположить, что высокая степень набухания, большая тепловая усадка слоев и малая их эластичность, зависящая только от наличия влаги в слое, свидетельствуют о том, что структура макромолекул носителя в слое не является равновесной.

Применение гигроскопических веществ для пластификации и дубление слоя не обеспечивают создания равновесной структуры макромолекул желатины.

Таким образом, только в случае равновесной структуры макромолекул носителя можно получить слои, имеющие хорошие физико-механические свойства: малую тепловую усадку, небольшую степень набухания и высокую эластичность.

Были исследованы пути улучшения физико-механических свойств эмульсионных слоев.

Одним из таких путей является прогрев эмульсионных слоев (носитель — желатина) при высокой температуре.

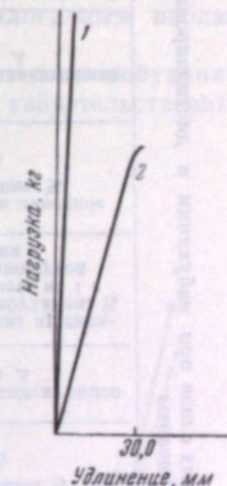


Рис. 2. Кривые деформации эмульсионных слоев G-5.

1 — слой кондиционирован при $\phi = 30\%$; 2 — слой кондиционирован при $\phi = 58\%$.

Таблица 1

Характеристики механических свойств эмульсионных слоев (толщина сухого слоя 400 мк)

Эмульсия	$P_p, \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$	$E, \frac{\text{кг}}{\text{мм}^2}$	$\alpha, \frac{\text{мм}^2}{\text{кг}}$	Абсолютная влажность слоя, % и весу слоя	Относительная влажность воздуха, % при кондиционировании слоев при комнатной температуре
Обычная не пластифицированная	5,1	170,0	0,0059	2,0	58
Обычная пластифицированная	3,3	18,0	0,0555	3,5	58
То же	5,1	340,0	0,0030	1,2	30
Обычная эмульсия, пластифицирована и задублена до температуры сползания 98° . .	3,5	20,0	0,0500	3,5	58
Обычная, слои прогреты при высокой температуре . . .	2,0	6,5	0,1550	3,5	58
То же	3,8	250,0	0,0040	1,2	30
Часть желатин в эмульсии заменена п. а. в.	1,9	11,0	0,0910	2,3	58
То же	2,9	200,0	0,0050	1,0	30
Часть желатин в эмульсии заменена п. а. в. и п. в. с.	1,7	7,0	0,1490	2,9	58

Таблица 2
Величина предельного набухания и изменение линейных размеров эмульсионных слоев при набухании в дистиллированной воде и 0,5 %-ном растворе уксусной кислоты

Эмульсия	в воде при 18—20°				в воде при 6—7°				в 0,5%-ном растворе уксусной кислоты при 6—7° (рН=3,0)				Величина тепловой усадки слоев, %	
	Величина предельного набухания, % на расчете на 1 г эмульсии	Боковое линейное разбухание, % $\frac{l_0}{\Delta l} \cdot 100$	Коэффициент анизотропии, A	Величина предельного набухания, % на расчете на 1 г эмульсии	Боковое линейное набухание, % $\frac{l_0}{\Delta l} \cdot 100$	Коэффициент анизотропии, A	Величина предельного набухания, % на расчете на 1 г эмульсии	Боковое линейное набухание, % $\frac{l_0}{\Delta l} \cdot 100$	Коэффициент анизотропии, A	Величина предельного набухания, % на расчете на 1 г эмульсии	Боковое линейное набухание, % $\frac{l_0}{\Delta l} \cdot 100$	Коэффициент анизотропии, A	линейная (в плоскости)	по толщине
Обычная	160,0	20,0	4,0	83,0	13,0	2,8	174,0	30,0	3,3	—20,0	+62,0			
Обычная эмульсия задублена до температуры сползания 98°	81,0	17,0	2,7	57,0	12,0	1,8	100,0	25,0	2,3	—19,0	+49,0			
Обычная, слой прогреты при 120° в течение 5 мин.	60,0	30,0	1,2	40,0	23,0	1,0	75,0	40,0	1,0	0,0	0,0			
Часть желатины в эмульсии заменена п. а. в.	198,0	40,0	2,8	82,0	21,0	2,5	17,0	—3,0	1,8	—9,0	+20,0			
Часть желатины в эмульсии заменена п. а. в. и п. в. с.	153,0	50,0	2,3	86,0	26,0	2,0	24,0	5,0	1,6	—7,0	+15,0			

Примечание: Знаком минус (—) обозначено уменьшение линейных размеров слоя в плоскости.

Повышение температуры увеличивает интенсивность теплового движения макромолекул желатины. Вследствие этого молекулы получают возможность занять более устойчивое положение.

Из экспериментальных данных следует, что разрывная прочность прогретых слоев уменьшается, эластичность возрастает (в 3 раза) (табл. 1, рис. 1, б). Характер кривой деформации остается аналогичным наблюдаемому для непрогретых слоев.

Отсутствие усадки прогретых слоев, уменьшение степени набухания (в 3 раза) и изменение его характера (табл. 2) могут свидетельствовать о более равновесном состоянии (энергетически более устойчивом положении) макромолекул желатины в слое.

Все же прогрев не является пределом. Это объясняется, в основном, следующим: релаксировать напряжения в слое можно высокой температурой, однако фотосвойства при интенсивном прогреве ухудшаются.

Были исследованы и другие пути улучшения физико-механических свойств эмульсионных слоев:

- 1) замена части желатины в эмульсионном слое поверхностно-активными веществами (п. а. в.);
- 2) замена части желатины сочетанием п. а. в. и поливинилового спирта (п. в. с.).

Замена части желатины в эмульсионных слоях поверхностно-активными веществами и сочетанием их с поливиниловым спиртом улучшает физико-механические свойства слоев. Эластичность таких слоев примерно в 2 раза выше эластичности обычных слоев при меньшей влажности слоя (рис. 1 и табл. 1). Это обстоятельство свидетельствует о более устойчивом положении желатиновых молекул в слое, что обеспечивает длительное пребывание слоя (на стекле) в глубоком вакууме без его повреждения. Тепловая усадка слоя также уменьшается (табл. 2).

Характер набухания таких слоев меняется: уменьшается анизотропия и резко снижается степень набухания в кислых средах (при рН = 4—3,0). Изменение степени набухания слоя в кислых средах обуславливается, вероятно, блокированием аминогрупп желатиновых молекул п. а. в.

На рис. 3 и 4 приведены кривые предельного набухания эмульсионных слоев в водных растворах в зависимости от рН при 18—20 и 6—7°.

В табл. 6 приведены значения степени набухания слоев в растворах, применяемых в фотографической обработке.

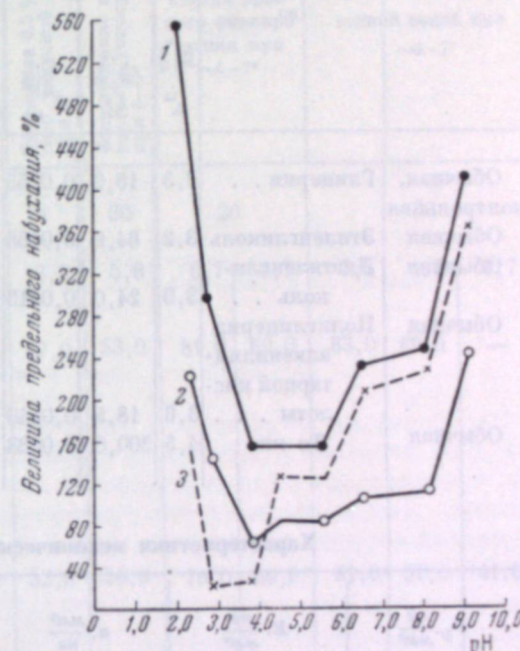


Рис. 3. Зависимость величины предельного (веса) набухания бесподложечных эмульсионных слоев в водных растворах с различными значениями рН при 18—20°.

1 — стандартные эмульсионные слои, задубленные до температуры сползания 44°; 2 — стандартные эмульсионные слои, задубленные до температуры сползания 98°; 3 — эмульсионные слои с поверхностно-активными веществами.

Таблица 3

Характеристики физико-механических свойств эмульсионных слоев,
пластифицированных различными веществами
(толщина сухого слоя 400 мк)

Эмульсия	Пластифицирующее вещество	$P_p, \frac{кг}{мм^2}$	$E, \frac{кг}{мм^2}$	$\alpha, \frac{мм^2}{кг}$	Относительная влажность воздуха при кондиционировании слоев при комнатной температуре, %	Абсолютная влажность слоев, %	Величина предельного набухания, % из расчета на 1 г воздушно-сухой эмульсии		Величина тепловой усадки, %	
							в воде при 18–20°	в 0,5 %-ном растворе уксусной кислоты при 6–7°	линейная	по толщине
Обычная, контрольная	Глицерин . .	3,3	18,0	0,0555	58	3,5	160,0	180,0	–20,0	+62,0
Обычная	Этиленгликоль	3,2	64,0	0,0156	58	3,9	180,0	190,0	—	—
Обычная	Диэтиленгликоль . .	3,0	24,0	0,0415	58	4,5	176,0	200,0	–21,0	+70,0
Обычная	Полиглицерид алкенилглицериновой кислоты . . .	3,6	18,5	0,0540	58	3,2	170,0	160,0	–25,0	+66,0
Обычная	То же	4,5	300,0	0,0033	30	1,2	—	—	—	—

Таблица 4

Характеристики механических свойств слоев G-5

$P_p, \frac{кг}{мм^2}$	$E, \frac{кг}{мм^2}$	$\alpha, \frac{мм^2}{кг}$	Относительная влажность воздуха при кондиционировании слоев, %	Абсолютная влажность слоев, %
2,5	9,0	0,1110	58	2,3
< 3,3*	< 132,0	0,0076	30	1,1

* Вследствие большой толщины слоев их не удалось порвать при малом содержании влаги в них.

Таблица 5

Величина предельного набухания и изменение линейных размеров слоев G-5 при набухании

в воде при 18—20°			в воде при 6—7°			в 0,5 %-ном растворе уксусной кислоты при 6—7° (рН-3,0)			линейная		по толщине	
77,0	30,0	1,6	56,0	27,0	1,4	23,0	13,0	1,4	—10,0	+24,0		

Таблица 6

Набухание эмульсионных слоев в стадиях фотографической обработки
(толщина слоя 400 мк)

Эмульсия	Время и степень набухания	Пропитка в дистиллированной воде и амидоном пропитывае при 4°	Стояния 0,5 %-ный раствор уксусной кислоты при 4°	Фиксирование в 40 %-ном растворе гипосульфита при 6–7°	Конечная стадия дробного фиксирования при ~6–7°	Промывка водопроводной водой при ~6–7°		
Обычные бесподложечные эмульсионные слои, задублинные до температуры сползания 98°	Время каждой стадии, часы	2	1	30	20	30		
	Величина рН раствора	6,0—6,6	3,0	5,6	6,7	4,7	7,5	4,7
	Степень набухания, % из расчета на 1 г воздушно-сухой эмульсии	40,0	47,0	53,0	81,0	69,0	83,0	69,0
	То же	43,0	32,0	56,0	76,0	59,0	81,0	51,0
Обычные эмульсионные слои (на твердой подложке), температура сползания 44°	Время каждой стадии, часы	4	2	48	40	48		
	Степень набухания, % из расчета на 1 г воздушно-сухой эмульсии	43,0	60,0	89,0	103,0	85,0	114,0	82,0

Таким образом, снижая значения рН растворов в процессе фиксирования и промывки, в случае слоев с п. а. в. можно снизить набухание слоя, а вследствие этого и его деформацию.

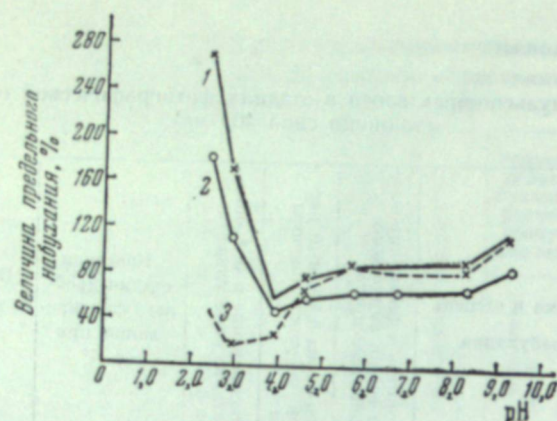


Рис. 4. Зависимость величины предельного (весового) набухания бесподложечных эмульсионных слоев в водных растворах от величины pH при 6—7°.

1 — стандартные эмульсионные слои, задубленные до температуры сползания 44°; 2 — стандартные эмульсионные слои, задубленные до температуры сползания 98°; 3 — эмульсионные слои с поверхностно-активными веществами.

3. Искажения следов в эмульсионных слоях

На основании изложенного выше следовало ожидать, что эмульсионные слои, имеющие равновесную структуру и небольшую степень набухания, сравнительно мало деформируются в процессе фотографической обработки. Для проверки этого предположения производились измерения искажений следов заряженных частиц в эмульсионных слоях в процессе фотографической обработки. Слои обрабатывались по методике НИКФИ. Искажения измерялись по методу Меджер [2]. $\vec{k}$ — вектор сдвига верхних слоев по отношению к нижним, характеризующий главную часть нелинейных искажений.

Коэффициент деформации σ (covans)

$$\sigma = \frac{\vec{k}}{T^2},$$

где $\vec{k}$ — вектор сдвига, мк, T — толщина непроявленного слоя, мм.

В табл. 7 приведены величины искажений в 400 мк для бесподложечных эмульсионных слоев с различными носителями. В этой же таблице приведены величины искажений в непрогретых и прогретых эмульсионных слоях на желатине (слои на твердой подложке).

Как было показано, прогрев обычных эмульсионных слоев обуславливает создание равновесной структуры макромолекул желатины, что приводит к уменьшению усадки, изотропии набухания, уменьшению степени набухания.

Данные табл. 7 свидетельствуют о том, что в случае создания равновесной структуры, действительно, происходит значительное уменьшение величины искажений (более чем в 2 раза).

Искажения в обычных эмульсионных слоях (на желатине) при увеличении степени задубливания уменьшаются в процессе фотографической обработки. При большой степени задубливания искажения составляют 50 covans.

Таблица 7

Искажения в эмульсионных слоях

Эмульсия	Толщина сухого слоя, мк	$\vec{k}$, мк	σ (непр), covans
Эмульсионные пластинки			
Обычная	400	36	230
Обычная, слои прогреты при высокой температуре	400	14	88
Бесподложечные эмульсионные слои			
Обычная эмульсия, не задубленная	400	87	490
Обычная эмульсия, задублена до температуры сползания 44°	400	33	206
Обычная эмульсия, задублена до температуры сползания 75°	400	20	125
Обычная эмульсия, задублена до температуры сползания 98°	400	8	50
Часть желатины в эмульсии заменена п. а. в., температура сползания 40°	400	10	62
Часть желатины в эмульсии заменена п. а. в. и п. в. с., температура сползания 40°	400	7	44

Из данных этой же таблицы видно, что в эмульсионных слоях, в которых часть желатины заменена п. в. с. и п. а. в., с более равновесной структурой макромолекул носителя (даже при малой степени задубливания слоя), можно получить малые искажения в эмульсии: в слоях, в которых часть желатины заменена п. а. в., искажения составляют порядка 60 covans; в слоях, в которых часть желатины заменена п. а. в. + п. в. с., искажения составляют около 45 covans.

Выводы

1. Совокупностью свойств слоя — механических, степени набухания и величины тепловой усадки — можно характеризовать состояние молекул высокомолекулярных соединений в слое.

2. Высокая степень набухания, большая тепловая усадка и малая эластичность слоя характеризуют энергетически неустойчивое состояние молекул носителя в слое. Напряжения, возникающие в таких слоях, обуславливают большую величину искажений следов в слое.

3. Увеличением степени дубления слоев, снижающим набухание слоя, можно уменьшить величину искажений. Однако дубление не решает задачу создания равновесных слоев и физико-механические свойства слоев не являются стабильными.

4. Слои, эластичность которых обуславливается только наличием влаги в слое, не являются равновесными системами. В связи с этим не удастся получить равновесных систем введением в слои гигроскопических веществ (глицерина, этиленгликоля, диэтиленгликоля, полиглицерида алкенилтантарной кислоты).

5. Создание эмульсионного слоя, имеющего равновесную структуру макромолекул желатины, мало набухающую, обеспечивает уменьшение искажений следов заряженных частиц в эмульсионных слоях в процессе фотографической обработки.

6. Рекомендовано несколько путей создания равновесных систем: прогрев при высокой температуре и замена части желатины в слое высокомолекулярными соединениями.

7. Слои, в которых часть желатины замещается высокомолекулярными соединениями, имеют более равновесную структуру макромолекул носителя, что и обуславливает величину искажений в слоях, равную, а в некоторых случаях и меньшую, величины искажений сильно задубленных слоев.

Такие слои имеют высокую эластичность, их физико-механические свойства стабильны.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Бромберг, С. А. Мерекалов. ЖПХ, 1950, 23.
2. J. V. Major. Brit. J. Appl. Phys., 1952, 3, № 10.

В. Л. ЗЕЛИКМАН

СПОСОБЫ ДУБЛЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

(Обзор литературы)

Желатина, являясь хорошей коллоидной средой для синтеза и полива фотографической эмульсии, не полностью обеспечивает необходимые эксплуатационные свойства готового слоя. Готовые слои склонны к размягчению и склеиванию при высоких температурах и влажностях [1]. В процессе обработки слой сильно набухает, что может привести к его деформации; он становится очень чувствительным к механическим воздействиям и не имеет достаточной термостойкости. Для устранения этих недостатков эмульсия задубливается в процессе изготовления или же готовый материал дубится при его химико-фотографической обработке.

Задубливание не должно заметно возрастать при хранении светочувствительного материала, оно не должно неблагоприятно влиять на светочувствительность и другие свойства, усложнять процесс обработки светочувствительного материала и приводить к ретикуляции [1].

Главнейшими целями дубления фотографических эмульсий, осуществляемого обычно в стадии их подготовки к поливу на основу, являются следующие [2, 3, 62]:

- 1) повышение механической прочности эмульсионного слоя, что особенно важно при прокате кинофильмов и машинной обработке киноплёнки, поскольку в обоих случаях плёнка (или готовый фильм) подвергается механическим воздействиям;
- 2) повышение теплоустойчивости эмульсионного слоя, что важно при машинной обработке киноплёнки и при обработке ее в тропических условиях;
- 3) уменьшение склонности к бактериальному заражению, благодаря антисептическим свойствам дубителей;
- 4) возможность использования низковязких сортов желатины в технологическом процессе нанесения эмульсии на основу;
- 5) возможность нанесения на основу эмульсий с меньшей концентрацией желатины, т. е. осуществление «тонкослойных» поливов;
- 6) гидрофобизация слоя, выражающаяся в меньшей склонности его к набуханию, что препятствует также понижению светочувствительности при хранении и регрессии скрытого изображения [4];
- 7) возможность значительного повышения скорости проявления при повышении температуры проявителя вследствие высокого температурного коэффициента этого процесса.

Несмотря на важность вопросов дубления фотографических эмульсий, до самого последнего времени в литературе не появилось работ, дававших

хотя бы принципиальные указания по точной методике дублирования, связывающей концентрацию вводимого задубливающего агента с максимальным эффектом задубливания, достигающимся в процессе хранения воздушно-сухого слоя.

Имеющиеся руководства по эмульсионным вопросам обычно ограничиваются лишь перечислением дубящих веществ или, в лучшем случае, указанием на рекомендуемые постоянные концентрации вводимых в эмульсию дубителей [63]. Большинство старых руководств [5—8, 2] рекомендуют дубить эмульсии хромовыми квасцами или формалином, причем почти всегда делается оговорка о преимущественном вуалирующем действии последнего. Кроме этих двух дубителей ранее применялись иногда алюминиевые квасцы, таннин и тимол.

В настоящее время является общепризнанным «мостичное» представление [9] о химизме завершающей стадии процессов дублирования фотографических эмульсий дубителями любых типов, подобно представлению о химизме процессов вулканизации каучука и целлюлозы [10—15]. С. М. Папков [16, 14], С. И. Соколов [17], П. В. Афанасьев и С. Е. Бресслер [15], А. Н. Михайлов [18] и другие показали, что связующее мостичное вещество должно быть би- или, в общем случае, полифункциональным, взаимодействуя с соседними цепями полимерной молекулы при помощи нормальных (в случае органических дубителей) или координационных (в случае неорганических дубителей) химических связей.

Предложена методика расчета процесса дублирования фотографических эмульсий с учетом периода последующего задубливания, проведенная на ряде дубителей органического и неорганического типа (формалин, флороформалин*, хромовокалиевые квасцы, уксуснокислый хром) [3, 19, 20]. Этими же работами было показано, что все дубители можно разделить на два различных типа [3, 62], независимо от наличия или отсутствия периода последующего задубливания: дубители, влияющие на кинетику проявления (хромовокалиевые квасцы, уксуснокислый хром и др.) и дубители, практически не влияющие на кинетику проявления в широком диапазоне значений степени задубленности (формалин, флороформалин и др.), что содействует лучшей стабилизации фотографических свойств эмульсионного слоя в процессе хранения. Однако несмотря на явное преимущество в этом отношении дубителей второго типа, в практике производства кинофотоматериалов до сего времени все еще преимущественно применяются дубители первого типа.

За последние два десятилетия для дублирования эмульсий рекомендованы новые классы веществ. Так, например, Симон [21] рекомендует для этих целей использовать альдегидспирты [22] и diketоны [23]. Бринцингер и Хесс [24] рекомендуют применять производные оксазолидина. Хорисби [25] приводит обзор новых методов дублирования эмульсий двойными и тройными смесями различных веществ, из которых только одно является собственно дубителем, и упоминает о новых способах введения дубителя в слой в процессе самого полива.

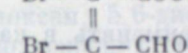
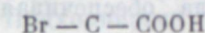
Было взято также много патентов на применение других методов дублирования фотографических эмульсий различными органическими соединениями.

Блок и Миткель [26] предлагали применять дибромакролеин, дающий при хранении задубленных им эмульсий значительно меньшую вуаль, чем формальдегид и акролеин. Указывается, что введение 3,6%-ного

раствора дибромакролеина в количестве 30 мл/л увеличивает температуру плавления с 35 до 49° (через 3 недели хранения).

Шепшард и Хук [27] обрабатывали желатину оксальдегидом, причем температура плавления после высушивания при комнатной температуре возрастала с 32 до 35°, а через 44 дня старения доходила до 60°. Штауд и Бригс [28] предложили дублирование эмульсии диацетилом, причем достигается высокая температура плавления при неизменности начального набухания. Предложено также применять при дублировании диальдегиды (глиоксаль или параглиоксаль из расчета 8—10 мл 1%-ного раствора на 1 л эмульсии) и их производные [29, 30].

Уайт [31] опубликовал метод повышения температуры плавления фотографических эмульсий галоидпроизводными альдегидокислот или так называемыми мукобромной:



или мукохлорной кислотой. Шепшард и Хук [32] рекомендовали формальдегид в сочетании с различными фенольными производными, в результате чего достигается, сразу же после высушивания политой эмульсии, высокая степень задубленности, обычно наступающая лишь после длительного хранения. Отмечается снижение вуали при использовании этого способа дублирования.

Автором данной статьи рекомендовано использование смеси флороглюцина и формалина («флороформальное» дублирование [33]) для изготовления высокозадубленных эмульсионных слоев с малым количеством желатины («тонкослойных»), с низким значением ρ .

Штауд и Кейс [34] предлагают дубить эмульсионные слои ацетальными алифатическими альдегидами, например, глиоксальтетраацеталем (примерно 0,1 % этого вещества с 5%-ным раствором желатины рекомендуется для противоореальных слоев).

Бранкин [35, 36] предлагает для дублирования оксикетоны, содержащие не менее одной гидроксильной группы и не имеющие примеси альдегидов, например диоксиацетон. Могут быть применены также кетоны с одним или более атомами галоида в молекуле, но также при отсутствии альдегидов.

Бранкину же, совместно с Фриком и Вильмансисом [37], принадлежит способ дублирования и одновременного увеличения светочувствительности фотографических эмульсий, заключающийся в добавлении к ним аминокетальдегидов, например диэтиламиноацетальдегида.

Вуд [38] предложил для дублирования фотографической желатины раствор, содержащий глюконовую кислоту и одновременно алюминиевые или хромовые квасцы. Кислота в данном случае предохраняет от понижения и потери задубливающего эффекта. Штауд и Поппер [39] описали дубители, применяющиеся в сочетании с проявителями, представляющими собой диацетилкетоны, например диацетилацетон.

После второй мировой войны стало известно о применении ряда патентованных способов дублирования фотографических эмульсий, которые почти полностью заменили дублирование хромовыми квасцами. Так, например, в качестве главнейших дубителей для различного ассортимента эмульсий стали применять ацетат хрома, глиоксаль, диацетил и др.

Фурович [40] предложил применять для дублирования уксуснокислый алюминий. При введении этого вещества в эмульсию с диазосоединениями, в которой присутствует флороглюцин, повышается прочность слоя

* Формалин в присутствии флороглюцина.

и резкость изображения как на бумажной, так и на прозрачной подложке, без ущерба для светочувствительности.

Интерес представляет уже упоминавшийся патентный обзор главнейших дубителей, рассмотренных ниже, предложенных фирмами Кодак, Дженерал Анилин энд Фильм и Геверт за период с 1946 по 1951 г. [25].

Мюллер и Гарримен [41] предлагают пользоваться смесью глиоксала и 2,4-диоксибензальдегида в присутствии полиоксибензола или без него. В качестве полиоксибензолов рекомендуются резорцин, флороглюцин и метилфлороглюцин.

Рекомендуемый способ, по данным этих авторов, ликвидирует следующие недостатки, наблюдаемые при дублировании альдегидами простого строения: повышение вуали, снижение контраста и светочувствительности, длительный период последующего задубливания в процессе хранения светочувствительного материала, обеспечивая одновременно высокую степень задубленности.

Казцука [42] предлагает применять в качестве дубителей производные диметил-2,5-дикетопиперазинов, например 1,4-диметил-3,6-диизопропил-2,5-дикетопиперазин. Указывается, что эти вещества не оказывают вуалирующего действия и не влияют на сенситометрические характеристики эмульсии; отсутствует также период последующего задубливания. При добавлении 2,4-диоксибензальдегида наблюдается усиление действия этих дубителей, а при добавлении резорцина — повышение стабильности полнотой сенсibilизированной эмульсии. Рекомендуемые количества этих веществ для введения в эмульсию являются: 0,2% дикетопиперазина, 0,1% диоксибензальдегида и 1% резорцина.

А. В. Бориным [43а] был предложен способ диффузного дублирования эмульсионного слоя путем пропускания его через ванночку поливной машины с водным раствором хромовокалиевых квасцов. Этим способом достигалась высокая степень задубленности эмульсионного слоя и обходились трудности полива, связанные с повышением вязкости эмульсии при введении в нее больших количеств дубителя.

Значительно позже [43б] был описан способ введения дубителя в фотографическую эмульсию, основанный на этом же принципе диффузного дублирования, также исключающий воздействие дубителя на вязкость. По этому способу эмульсия поливается без дубителя, но с введением 2,4-диоксибензальдегида и (не обязательно) полиоксибензола, в то время как задубливающее вещество с низким молекулярным весом содержится в другом слое (подслое, защитном или специальном слое) и проникает в эмульсионный слой в результате диффузии.

В качестве дубителей рекомендуются параформальдегид, ацетальдегид, глиоксаль, метилглиоксаль, нитромалоновый альдегид и триметил-меламин. Полив последнего может производиться непосредственно на эмульсию, вследствие образования вязкого слоя. Суммарное количество диоксибензальдегида и полиоксибензола должно составлять 0,25—2,5% от веса сухой желатины, причем соотношение этих веществ может меняться от 1 : 20 до 1 : 0,2. Диффундирующий дубитель вводится в концентрации 0,5—7% от веса сухой желатины в эмульсии. Указано, что при этих условиях достигается требуемая степень задубленности без каких-либо нежелательных явлений, таких как последующее задубливание, вуаль или изменение фотографических свойств.

В более позднем варианте этого же способа в качестве низкомолекулярного дубителя, вводящегося в неэмульсионный слой, рекомендуется диспергированный триметилмеламин (вводится в подслой) или формальдегид (вводится в защитный слой), а в качестве компоненты дубителя,

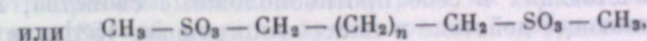
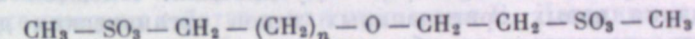
вводящегося в эмульсионный слой, 2,4-диоксибензальдегид и резорцин. Указывается, что триметилмеламин повышает стойкость эмульсионного слоя против ретикуляции.

Диффузное дублирование фотографических эмульсий уксуснокислым хромом при нанесении защитного слоя, содержащего этот дубитель, описано Виленским с сотрудниками [43в]. Этим способом практически достигается любая высокая степень задубленности, которую не удавалось получать при обычном способе введения повышенных количеств дубителя непосредственно в эмульсию из-за повышения ее вязкости и коагуляции.

Ван Дормель и Дево [44] предлагают дубить эмульсии 2,3-дигалоиддиоксаном или его 5,6-алкил, арил или галоидными производными в присутствии карбоциклического соединения, содержащего не менее одной гидроксильной группы в цикле. В этих условиях получается удовлетворительное дублирование без периода последующего задубливания или других нежелательных эффектов. Подходящими дубителями являются 2,3-дихлордиоксан, 2,3-дибромдиоксан, 5,6-дифенил-2, 3, 5, 6-тетрахлордиоксан; в качестве гидроксилсодержащих соединений могут быть использованы резорцин, флороглюцин, салициловый альдегид или же 2,4-диоксибензальдегид. На 1 л эмульсии можно вводить 0,1 г 2,3-дихлордиоксана, 0,5 г резорцина и 0,05 г 2,4-диоксибензальдегида.

Эти же авторы [45] рекомендуют использовать в качестве дубителей продукты конденсации гидантоина с формальдегидом, причем также в присутствии таких соединений, как резорцин и 2,4-диоксибензальдегид. Продукт конденсации гидантоина с формальдегидом получается нагреванием гидантоина с формальдегидом в воде и, если потребуется, то и со щелочью, после чего он выкристаллизовывается из спирта в виде полимерного соединения, растворимого в воде. Полученный таким образом дубитель вводится непосредственно в эмульсию или же поливается отдельным слоем, по-видимому по способу, уже рассмотренному выше [43б].

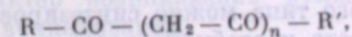
Аллен и Лакса [46, 48] приводят ряд дубителей, не содержащих карбонильных групп, но имеющих следующее строение:



где n — числа от 0 до 4.

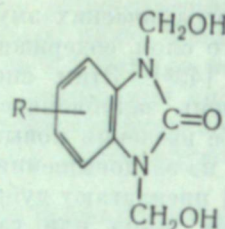
Рекомендуется эти дубители вводить в количестве 0,16—1,6% и даже до 10% от веса сухой желатины. При введении 0,63% 1,6-ди(метан-сульфонил)гексана эмульсионный слой не плавится в кипящей воде в течение не менее 10 мин. Недостатком данного способа является наличие периода последующего задубливания.

Для ликвидации периода последующего задубливания при хранении готового фотографического материала Клейст [47] предлагает, совместно с используемыми в качестве дубителей альдегидами и альдегидоспиртами, применять вещества общего строения



где R и R' — арильная, алкильная, оксиалкильная, оксиарильная, —ОН или —COOH группы (иногда замещенные), а $n \geq 1$. В качестве таких веществ рекомендуются: ацетил- и бензоилацетон, анидид и ксидид ацетоксусной кислоты, щавелево- и бензоилуксусный эфиры, ди-пропионилметан и диэтиловый эфир терефталонуксусной кислоты.

Джули, Нотт и Полляк [49] предложили способ дублирования эмульсий и готовых слоев веществами типа:

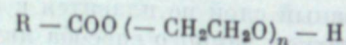


где R — низший алкил (с 1—4 атомами углерода), хлор, бром или фтор. Авторы рекомендуют 1,3-ди(оксиметил)бензимидазолин (2) и 1,3-ди(оксиметил)-5-метилбензимидазолин (2). При введении в эмульсию первого вещества в количестве 0,25 г/л температура плавления слоя повышалась с 33 до 63°, при введении 1,0 г/л — до 97°. Недостатком данных дубителей является наличие периода последующего задубливания.

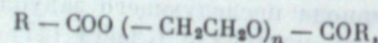
Аллен и Байерс [50] предлагают способ изготовления задублинных желатиновых и эмульсионных слоев путем введения в водный желатиновый раствор 0,25—5% (по отношению к весу желатины) циклического 1,2-дикетона, например циклогександиона (1, 2), циклопентандиона (1, 2) и 3-хлорциклопентандиона (1, 2), нанесения этого раствора в виде тонкого слоя на какую-либо поверхность и сушки полученного слоя.

Для получения эффекта дублирования Сальминен, Аллан и Джакейл [51] предлагают вводить в эмульсии дубящие проявляющие вещества, например, производные катехина.

В последнее время органические дубители привлекают к себе все большее внимание [25], особенно в связи с возможностью сочетания их с полиоксифенолами (флорглюцином, резорцином и др) [52, 33, 32], что резко повышает их задубливающее действие и практически полностью ликвидирует период последующего задубливания. Имеются также попытки создания новых оригинальных типов органических дубителей, одновременно сочетающих в себе противоположные свойства, например высокое задубливающее действие и пластифицирующее [53] или стабилизирующее [54] влияние. В качестве веществ последнего типа предлагаются моно- или диэфиры полиэтиленгликоля и алифатических кислот, содержащих в α - или β -положении один или несколько атомов галоида, общей формулы



или



где R — галоидированная алкильная группа с одним или двумя атомами углерода, а n — число от 1 до 200. По данным Тейма, Мурофуши и Ашикава [55], дубители этого типа можно синтезировать на базе некоторых антиуалирирующих веществ и стабилизаторов путем присоединения формальдегида по активным иминогруппам. Указанные авторы установили, что лучшими дубителями-стабилизаторами из числа изученных ими 13 оксиметильных соединений являются оксиметилбензимидазол и оксиметилфталимид.

Иамагуши и Аоки [52] исследовали 26 наиболее известных органических дубителей и установили некоторые зависимости между их задубливающим

действием, влиянием на фотографические свойства эмульсий и химическим строением. Лучшими фотоэмульсионными дубителями, не повышающими вуаль и не снижающими светочувствительность, оказались, по данным этих авторов, формальдегид, глицераль, мукобромная и мукохлорная кислоты. Применение резорцина во всех случаях усиливало задубливающее действие и одновременно повышало стабильность фотографических эмульсий.

Хорисби [25] также подтверждает, что при дублировании альдегидами простого строения (например, глицераль) полиоксифенолы предотвращают повышение эмульсионной вуали, но одновременно указывает на упоминавшееся уже выше мнение о склонности простых альдегидов (например, формалина) вуалировать фотографические эмульсии в отсутствие подобных добавок.

Ввиду большого значения процесса дублирования желатины формалином этот способ привлекает внимание ряда ученых до самого последнего времени (Пурадь и Шато [56]).

Природа задубливания желатины формальдегидом, сходная с природой дубливания кожи так называемыми «синтанами» [10, 57, 64] *, выявляется при изучении действия фенолов и оксиальдегидов ароматического ряда [32] на задубливание альдегидами, в частности формальдегидом. Возможность образования каких-то продуктов конденсации этих оксиальдегидов подтверждается необходимостью применения определенного количества фенола.

Ланхэм и Панкхруст [59] экспериментально установили, что водные растворы такого рода дубящих смесей (например, формалина и резорцина) оказывают аналогичное действие на желатину, как и растительные дубители (например, выделенные из мимозы).

В процессах вулканизации роль, подобную указанной выше роли полиоксифенолов в процессах дублирования формалином, играют так называемые активаторы вулканизации, существенным образом улучшающие этот процесс и качество вулканизаторов.

Несмотря на широкое техническое применение активаторов вулканизации, имеющиеся в литературе экспериментальные и теоретические данные по механизму их действия, как указывают Б. Дагадкин и И. Бениска [60], противоречивы: наиболее часто роль их связывают с промотированием каталитической реакции вулканизации, с образованием более растворимых в каучуке солеобразных соединений, по некоторым данным обеспечивающих выделение серы в более активной форме и, наконец, с участием активатора в образовании пространственной структуры вулканизата.

Б. А. Дагадкин с соавторами [60, 61] на основании изучения условий вулканизации радиоактивной серой натрийбутиленового каучука в смесях с различными ускорителями (и без них) при действии активатора (окись цинка, стеариновая кислота) установили ряд закономерностей и в частности то, что присутствие активаторов вулканизации повышает термическую устойчивость вулканизата. Общий вывод упомянутой работы заключается в том, что основная роль активаторов вулканизации сводится не к влиянию на кинетику присоединения серы к каучуку, а к их влиянию на характер возникающих вулканизационных структур и их изменению при вулканизации.

Предполагаемый механизм действия полиоксифенолов (например, флорглюцина) при дублировании фотографических эмульсий формалином [62] очень близко напоминает рассмотренный выше механизм действия активаторов вулканизации, так как также связан с влиянием полиокси-

* Продукты конденсации фенолов, в частности резорцина с формальдегидом [58]

фенолов на характер возникающих структур дубителя и с изменением пространственной структуры желатиновых макромолекул при задубливании.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Миз. Теория фотографического процесса. М., Гостехиздат, 1949, стр. 78.
2. П. В. Козлов. Технология фотокиноплёнки, т. II, Техническая химия фотографического слоя. М., Изд-во «Искусство», 1937, стр. 188, 270.
3. С. М. Антонов. В. Л. Зеликман. К. И. Мархилевич. Кинопленка и ее обработка. М., Госкиноиздат, 1950, стр. 158.
4. Б. И. Казанцев. П. В. Мейкляр. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, № 6, 401.
5. L. ü p o - G r a m m e r. Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren. Halle, 1927.
6. Ф. Вентцель. Фотографическая промышленность, перев. с нем. Л., Научное хим.-техн. изд-во, 1930.
7. Э. Уолл. Фотографическая эмульсия, перев. с англ. М., Гос. научно-техн. изд-во, 1931.
8. В. Я. Михайлов, А. Г. Шкулин. Химия и технология светочувствительных материалов. М., Гизлегпром, 1933.
9. H. S t a u d i n g e r, W. H a w e r. Ber., 1934, 67, 1164.
10. А. Н. Михайлов. Химия дубящих веществ и процессов дублирования. М., Гизлегпром, 1953.
11. Г. Арбузов, А. Михайлов, С. Соколов. Кожеобувная промышленность СССР, 1933, № 1, 42.
12. Д. Л. Талмуд. Коллоидный журнал, 1946, 8, № 4, 247.
13. Л. Н. Акимова. Успехи химии, 1950, 19, № 6, 697.
14. С. М. Паиков. Получение искусственного волокна из белковых веществ. М., изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1939.
15. П. В. Афанасьев, С. Е. Бреслер. Коллоидный журнал, 1948, 10, № 4, 249.
16. С. Паиков. Промышленность орган. химии, 1938, 5, № 1, 27.
17. С. И. Соколов. Сб.: Физико-химия коллагена, танинов и процессов дублирования. М., Гизлегпром, 1941, стр. 3.
18. А. Н. Михайлов. Сб.: Физико-химия коллагена, танинов и процессов дублирования. М., Гизлегпром, 1941, стр. 162.
19. В. Л. Зеликман. Методика дублирования фотографических эмульсий. Диссертация. М., НИКФИ, 1946.
20. В. Л. Зеликман. Дублирование фотографических эмульсий. Труды н.-и. кинофотонита (в печати).
21. W. S i m o n. Kolloid. Z., 1938, 84, 1, 101.
22. Пат. США 2059817, 1937.
23. Пат. США 2063351, 1937.
24. H. B r i n z i n g e r, H e s s. Kolloid. Z., 1948, 111, 154.
25. К. М. Hornsby. Brit. J. Phot., 1956, 103, № 4991, 17; № 4992, 28.
26. Англ. пат. 406750, 1932.
27. Канад. пат. 357619, 1936.
28. Канад. пат. 357620, 1936.
29. Герм. пат. 538713, 1937.
30. Герм. пат. 585920, 1936.
31. Пат. США 2080019, 1937.
32. Пат. США 2165421, 1939.
33. Авт. свид. СССР № 77060, 1948.
34. Пат. США 2172300, 1940.
35. Канад. пат. 383373 и 383374, 1940.
36. Пат. США 2180335, 1940.
37. Пат. США 2247569, 1941.
38. Пат. США 2257440, 1941.
39. Пат. США 2256477, 1945.
40. Польск. пат. 39658, 1957; РЖХимия, 1958, № 6, 407.
41. Англ. пат. 632763, 1946; по Brit. J. Phot., 1956, 103, № 4991, 17.
42. Англ. пат. 639097, 1947; там же.
43. а) А. В. Б о р и н. Фотохим. пром-сть, 1936, 4, № 4, 280; б) англ. пат. 663457, 1948; по Brit. J. Phot., 1956, 103, № 4991, 17; в) Ю. Б. Виленский, Т. Н. Веретенкова, Н. Н. Бударина, Л. А. Патрикова. Труды НИКФИ (в печати).

44. Англ. пат. 675858, 1949; по Brit. J. Phot., 1956, 103, № 4991, 17.
45. Англ. пат. 676628, 1949; там же.
46. Англ. пат. 729345, 1951; там же.
47. W. K l e i s t. Пат. ФРГ 881444, 1953; Chem. Zbl., 1954, 125, № 3, 696; РЖХимия, 1956, № 5.
48. C. F. H. A l l e n, T. T. M. L a a k s o. Пат. США 2726162, 1951; Eastm. Kodak Co Monthly Abstr. Bull., 1956, 42, № 8, 403; австрал. пат. 160828, 1955; РЖХимия, 1957, № 1, 361.
49. G. J u l y, E. B. K n o t t, F. P o l l a k. Пат. США 2732316, 1952; Monthly Abstr. Bull. Eastm. Kodak, 1956, 42, № 8, 389; G. J u l y, E. B. K n o t t. Франц. пат. 1088876, 1956; РЖХимия, 1957, № 6, 464.
50. Sh. A l l e n, J. B y e r s. Пат. США 2725305, 1955; РЖХимия, 1956, № 24, 353.
51. J. F. S a l m i n e n, J. A. V a n A l l a n, E. C. J a c h e l. Пат. США 2751295, 1956; Chem. Abstr., 1957, 51, 2, 920—921; РЖХимия, 1958, № 3, 366.
52. H. J a m a g u c h i, K. A o k i. Konishiroku Rev., 1956, 7, 1, 1—25.
53. С. М. Леви, О. К. Смирнов, К. Г. Мицух, Н. М. Касаткина. Авт. свид. СССР № 105727, 1957.
54. J. M o r g a n, A. J. S t a r k e y. Пат. США 2732303, 1956; РЖХимия, 1957, № 5, 459.
55. H. T e j i m a, K. M u r o f u s h i, E. A s h i k a w a. Konishiroku Rev., 1956, 7, 4, 97—108; Sci. et ind. phot., 1957, 28, 2, 73.
56. J. P o u r a d i e r, H. C h a t e a u. J. chim. phys., 1956, 53, 9, 726; Sci. et ind. phot., 1957, 28, 3, 127; РЖХимия, 1957, № 8, 115.
57. E. W o l e s e n s k y. Techn. Papers Bur. Standards, 1925, 20, 1.
58. Дж. Ф. Уоркер. Формальдегид, перев. с англ. М., Гостехиздат, 1957, стр. 535.
59. A. F. L a n h a m, R. G. P a n k r u s t. Trans. Faraday Soc., 1956, 52, 4, № 400, 521, 528.
60. Б. Дагадкин, И. Бениска. Коллоидный журнал, 1956, 18, 2, 167.
61. Б. А. Дагадкин, И. А. Тудорский, Д. М. Певзнер. ДАН СССР, 1957, 112, 449.
62. В. Л. Зеликман, Е. Б. Кондратьева. Техника кино и телевидения, 1959, 3, № 6, 47.
63. P. G l a f k i d e s. Chimie photographique. Publications photocinema Paul Montel. Paris, 1957, § 352.
64. В. Кубелка, И. Бинко. Синтетические дубители. Пер. с чешск. ГНТИ литер. по легкой пром-сти, М., 1959.

С. М. ЛЕВИ

ДЕЙСТВИЕ СМАЧИВАТЕЛЕЙ В СМЕСЯХ
И ПРИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИВАХ

Для обеспечения нормального смачивания при поливе эмульсии на движущуюся подложку, используемый смачиватель должен удовлетворять ряду требований, а именно: снижать поверхностное натяжение водных растворов желатины и фотографических эмульсий, иметь хорошую кинетику адсорбции, снимать кометы и депрессионные точки, не снижать адгезию между эмульсионным слоем и подложкой, а также не оказывать отрицательного влияния на фотографические свойства эмульсии.

При многослойных поливах добавляется требование хорошего смачивания при нанесении последующих эмульсионных или вспомогательных слоев. Такое свойство называют «смачиванием вверх»*.

Сочетать в одном веществе все необходимые свойства, обеспечивающие указанные требования, трудно и поэтому на практике для получения высококачественного полива часто применяют смеси смачивателей. Обычно составление таких смесей производится чисто эмпирически; поэтому для практических целей и теории процесса целесообразно установить закономерности, определяющие свойства смеси в зависимости от свойств ее компонентов.

Можно найти некоторые общие правила для составления смеси, которая должна быть комплексом свойств, зависящих от природы ее составных частей. К сожалению, в данном случае нельзя воспользоваться таким общепринятым показателем адсорбционных свойств, как поверхностная активность, так как ею не определяются кинетическое смачивание и антикометное действие. Поэтому необходимо проверить, можно ли свойства смеси рассматривать как аддитивные свойства составляющих эту смесь смачивателей, или при смешивании действуют иные закономерности.

Как следует из определения условий, обеспечивающих смачивание при поливе, смачиватели должны иметь адсорбционную способность по отношению границ раздела эмульсионный слой — воздух и эмульсионный слой — подслои, причем скорость этой адсорбции должна быть больше скорости полива [1]; далее смачиватель должен адсорбироваться на границу раздела эмульсия — ядро кометообразования и иметь эмульгирующую способность, чтобы диспергировать и стабилизировать это ядро.

Можно предполагать, что если у всех компонентов смеси одинаковые адсорбционные свойства, но разные скорости адсорбции, то эти свойства компо-

нентов смеси аддитивны. Это обстоятельство обусловлено тем, что каждый компонент смеси адсорбируется самостоятельно, и в смеси происходит конкуренция за место на адсорбционной поверхности. Наоборот, если только один из компонентов смеси адсорбируется на поверхность раздела, то этот компонент и определяет свойства смеси.

Вопрос о смачивании «вверх» решается сложнее. Можно предположить, что хорошее смачивание «вверх» будет у таких поверхностно-активных веществ, которые при адсорбции на границе раздела эмульсионный слой — воздух будут образовываться не только их гидрофобным радикалом, но и частично гидрофильным радикалом, содержащим в своем составе полярные группы в неполярной цепи. Можно предположить, что такие свойства будут у веществ, имеющих полиглицеридные, полиглицоловые и аналогичные гидрофильные радикалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки пригодности поверхностно-активных веществ в качестве смачивателей при поливе эмульсии следует измерять поверхностное натяжение, кинетическое смачивание и антикометное действие. Вопрос о влиянии смачивателей на фотографические свойства здесь не рассматривается, предполагается, что смачиватель не оказывает отрицательного влияния на фотосвойства. Кроме того, для определения действия смачивателей «вверх» измеряется также краевой угол статического смачивания, для чего могут быть использованы обычные способы измерения [2].

Поверхностное натяжение измерялось капиллярным методом. Кинетическое смачивание [1, 3, 4] определялось при помощи прибора для измерения кинетического смачивания, выражалось критической скоростью смачивания при концентрации смачивателя 10 мл/л 0,1 М раствора смачивателя — U_{10} , а также по методу растекания. Применение этого метода обусловлено тем, что он позволяет приблизительно оценить величину кинетического смачивания без использования сложной аппаратуры. Как было показано в некоторых работах [5, 6], положительные результаты в характеристике смачивателя получаются, если измерять диаметр пятна, которое образуется при растекании различных объемов жидкости. При использовании этого способа о кинетическом смачивании можно судить по скорости перемещения периметра смачивания (имеющего форму, близкую к окружности) при заданном объеме жидкости, определяющем значение кинетического угла смачивания. При такой методике оценки краевой угол оказывается близким к 0, а не к 180°, как это имеет место в методе измерения кинетического смачивания на приборе. Следовательно, способ растекания, имеющий преимущество по простоте, по сравнению со способом определения кинетического смачивания на приборе, позволяет выявлять не только различия между смачивающими свойствами различных веществ, но и оценивать их взаимодействие в смесях.

Метод «растекания» предусматривает определение диаметра пятна, образуемого при растекании определенного объема жидкости (принятого в наших опытах, в 1, 2, 3 и 5 мл) по обычному подслоенному фотографическому стеклу, расположенному в горизонтальной плоскости. При измерении смачивающей способности «вниз» опыт проводится на чистом подслоенном стекле, а при измерении смачивающей способности «вверх» наблюдается растекание по дополнительному желатиновому подслою, в который введен смачиватель.

Между диаметром пятна и объемом жидкости, образовавшим его, практически существует линейная зависимость, т. е. если по оси абсцисс

* Смачивание нижележащих слоев, например, подслоя для эмульсии, называют «смачиванием вниз».

Таблица 3

Смачивающие свойства смеси смачивателя СВ-121 и полиглицеридов алкенилглицеридных кислот

Образец	Число молекул глицерина, m	$\Delta\sigma$	Смачивание «вниз»		Смачивание «вверх»		Кинетическое смачивание		Антикометное действие*	
			d_0	A_0	d_0	A_0	вниз U_{10}	вверх U_{10}	АД ₀	АД ₁₀
СВ-121	1	40,0	1,2	0,5	1,25	0,4	9	26	++	++
СВ-104	8	30,5	1,0	0,5	1,75	0,75	16	Смач.	+	++
Смесь СВ	—	37,5	1,1	0,6	1,50	0,65	10	53	++	++
СВ-121	1	40,0	1,4	0,5	1,25	0,4	9	26	++	++
СВ-107	12	27,5	1,4	0,3	1,75	0,8	34	Смач.	—	++
Смесь СВ	—	31,5	1,4	0,5	1,50	0,7	12	53	+	++
СВ-121	1	40,0	1,4	0,5	1,25	0,4	9	26	++	++
СВ-108	16	28,0	1,75	0,5	2,0	0,75	35	Смач.	—	++
Смесь СВ	—	31,0	1,4	0,4	1,25	0,55	14	53	+	++

* Два плюса (++) — полное и быстрое снятие комет; плюс (+) — полное и медленное снятие комет; минус плюс (—+) — кометы снимаются частично.

Таблица 4

Смачивающие свойства смеси смачивателей СВ-103, СВ-105 и аппретана (1422)

Образец СВ	$\Delta\sigma$	Смачивание «вниз»		Смачивание «вверх»		Кинетическое смачивание v_{10}
		d_0	A_0	d_0	A_0	
105	28	1,3	0,6	2,25	0,7	
1422	30	1,25	0,6	0,8	0,32	
103	42	1,0	0,5	0,9	0,30	
Смесь	32	1,2	0,6	1,0	0,32	

Таблица 5

Краевой угол смачивания на границе раздела желатиновый застуженный слой — воздух — жидкость

Смачиваемая подкладка	Смачивающая жидкость							Бензол
	Вода	Жела- тина	Желатина со смачивателем					
			102	103	104 (I)	105	смесь I 103 и 105	
Студень желатинный	90	90	9	20	10	10	24	5
Студень желатинный с СВ-102	42	40	35	95	35	35	—	19
Студень желатинный с СВ-103	38	37	40	40	40	40	—	14
Студень желатинный I (л от 8 до 16; т от 4 до 20)	4	4	8	8	6	6	—	15
Студень желатинный II (л от 10 до 12, т от 4 до 25)	5	5	7	6	7	8	—	13

Таблица 6

Критическая скорость U_{10} кинетического смачивания см/сек

Желатина	Смачивание «вниз» U_{10}					Смачивание «вверх» U_{10}				
	Желатина	102	103	104	105	Смесь I 103 и 105	102	103	104	105
1	10	22	16	18	18	16	26	12	Смачивает на всех скоростях	15
2	12	26	8	13	12	12	18	16	Смачивает на всех скоростях	16
3	12	26	16	16	16	12	26	22	Смачивает на всех скоростях	16
4	16	13	9	12	22	16	16	16	Смачивает на всех скоростях	16
5	16	13	8	26	16	12	16	13	Смачивает на всех скоростях	16

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА

Полученные экспериментальные данные позволяют установить две характерные особенности действия смачивателей в смесях.

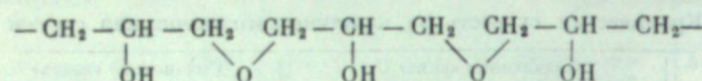
Первая особенность состоит в том, что при смешивании поверхностно-активных веществ, свойства, присущие входящим в состав смеси смачивателям, аддитивны. Так, для всех смесей испытанных веществ снижение поверхностного натяжения и кинетическая адсорбция (измеренные как по методу кинетического смачивания, так и по растекаемости) определяются как средние значения этих свойств всех компонентов данной смеси, т. е. смачивателей и самой желатины. Имеющие место отдельные колебания при измерении коэффициента A_0 по методу растекания, очевидно, связаны с меньшей точностью самого метода, чем измерения критической скорости смачивания v_{10} . Однако простота этого метода может служить достаточным основанием для целесообразности его практического использования.

Вторая особенность состоит в том, что если какие-либо свойства, например антикометное действие, присущи лишь одному из составляющих данной смеси, то в последней это свойство сохраняется полностью. Это явление понятно; так, если один из смачивателей не адсорбируется на гидрофобной поверхности кометообразующих ядер и не диспергирует жировые включения, то другой компонент смеси действует на этих поверхностях совершенно свободно. В том случае, когда происходит одновременная адсорбция двух или более смачивателей на поверхность, между последними происходит конкуренция за занятие активных мест на ней, что также оказывает влияние и на их адсорбцию и ее скорость. По этой причине свойства в такой смеси складываются как среднее из свойств ее компонентов.

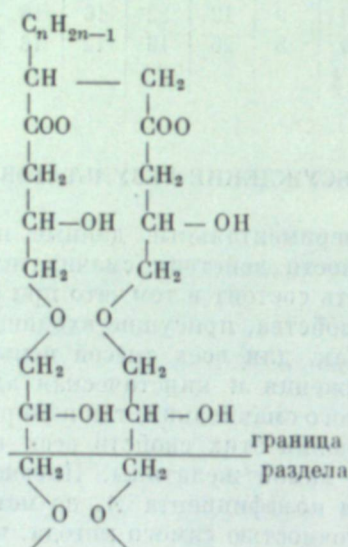
Полученные результаты позволяют прийти к выводу о том, что для получения соответствующего комплекса свойств смачивателей, необходимых для полива, можно на основании данных их индивидуальных испытаний и испытаний желатины составить смеси смачивателей с требуемыми свойствами.

Смачивание поверхностно-активными веществами «вверх» связано с таким строением этих веществ, при котором гидрофильные радикалы образованы углеводородной цепью, обладающей полярными группами.

Так, например, полиглицеридная цепь имеет смешанное строение:



При таком строении гидрофильная цепь стремится сориентироваться и выйти в неполярную фазу и при достаточной ее длине увлекает за собой известное число гидроксильных групп, которые сильно гидрофобизируют поверхность, что видно из значения краевых углов смачивания. Таким образом, расположение полиглицерида алкениллантарной кислоты в адсорбционном слое может быть показано следующей схемой:



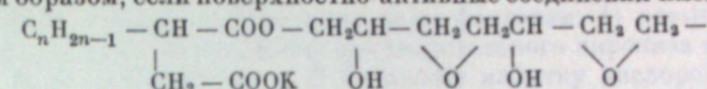
При уменьшении длины глицеридной цепи или наличии полиглицеридной группировки только в одной цепи критическая скорость смачивания «вверх» уменьшается, что видно из данных табл. 7.

Таблица 7

Влияние строения гидрофильной цепи на смачивание «вверх»

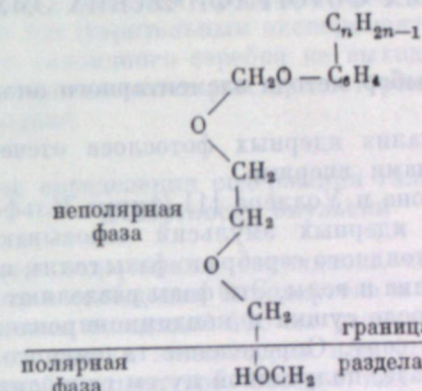
Смачиватели I группы с полярным радикалом	C _n	m	Смачивание «вверх» U ₁ , см/сек
Полиглицериды алкениллантарной кислоты	{C ₈ —C ₁₆	4	> 55
Калиевые соли кислот эфиров алкениллантарной кислоты	{C ₁₂ —C ₁₆	4	> 55
« и глицерина	{C ₈ —C ₁₀	1	24
« и глицерина	{C ₁₂ —C ₁₆	1	24
« и глицерина	C ₈ —C ₁₀ ; C ₁₂ —C ₁₆	3	35
« и глицерина	C ₈ —C ₁₀ ; C ₁₂ —C ₁₆	8	40
« и гликоля	C ₈ —C ₁₀ ; C ₁₂ —C ₁₆	1	15
« и дигликоля	C ₈ —C ₁₀ ; C ₁₂ —C ₁₆	1	17

Таким образом, если поверхностно-активные соединения имеют строение



в то этих условиях наличие сильной полярной группы — COOK мешает принять соединению приведенную выше ориентацию, и потому критическая скорость смачивания «вверх» уменьшается. При увеличении числа глицеридных групп, входящих в полиглицеридную цепь, увеличиваются гидрофильные свойства этой части цепи, которая располагается в неполярной среде, что, естественно, влечет за собой увеличение критической скорости смачивания «вверх».

Аналогичное явление имеет место и для полиглицеридных эфиров. Поэтому расположение полиглицеридного эфира алкилфенола в адсорбционном слое может быть показано следующей схемой:



Следовательно, в этом случае также некоторая часть полиглицеридной цепи оказывается выдвинутой в неполярную фазу за счет гидрофобных свойств этой цепи; при этом в неполярной фазе также оказываются и кислородные мостики, которые, очевидно, и обуславливают гидрофильность эмульсионного слоя на границе раздела с воздухом.

Таким образом, проведенные опыты позволили объяснить два важных технологических свойства смачивателей — их действия в смесях и при многослойных поливах. Первое свойство обусловлено разной адсорбцией поверхностно-активных веществ по отношению границ раздела эмульсия — подложка — воздух и эмульсия — ядро кометообразования. Второе свойство обусловлено тем, что в поверхностно-активном веществе полярные группы расположены совместно с углеводородными радикалами, вследствие чего некоторая часть такой смешанной цепи может оказаться частично в газовой фазе и этим гидрофизировать желатиновый слой и обеспечить смачивание «вверх».

ЛИТЕРАТУРА

- Б. В. Дерягин, С. М. Леви. Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1956, 1, 354.
- И. Н. Путилова. Практикум по коллоидной химии. М., Госхимиздат, 1951.
- Авт. свид. № 100824, 1952.
- С. М. Леви, О. К. Смирнов. Успехи научной фотографии, 1957, т. 5, стр. 182.
- W. Neudert, H. Röpke. Kolloid. Z., 1952, 125, 35.
- W. Neudert. Kolloid. Z., 1950, 118, 113; 1952, 126, 104.

М. Ф. РОДИЧЕВА

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ ЯДЕРНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

1. Выбор метода элементарного анализа

Элементарный анализ ядерных фотослоев отечественного производства производился нами впервые.

Данные Свиннертона и Уоллера [1] (фирма Ильфорд, Англия) по элементарному составу ядерных эмульсий основываются на раздельном анализе двух фаз: галоидного серебра и «фазы геля», состоящей в основном из желатины, глицерина и воды. Эти фазы разделяют центрифугированием жидкой эмульсии. После сушки и кондиционирования определяют углерод, водород, азот и серу. Определение галоидного серебра производят отдельно в твердой фазе, полученной путем гидролиза желатины в сухих эмульсионных слоях.

Методика анализа «фазы геля» не известна. Известно только, что лаборатория Ильфорд отказывается от «классического» метода сжигания не разделенной на фазы эмульсии для определения органических компонентов.

В целях проведения элементарного анализа ядерных фотоматериалов в нашей лаборатории было решено использовать новейший метод микроаналитического определения органических компонентов, разработанный М. О. Коршун в Институте органической химии АН СССР [2]. Как известно, в «классическом» методе производится окисление органического вещества в медленном токе кислорода. При этом успех анализа зависит от того, находятся ли пары вещества и продукты его разложения в соприкосновении с избытком кислорода в момент сжигания, успеют ли они окислиться, прежде чем будут унесены током газа из нагретой зоны. Поскольку «классический» метод оперирует незначительными избытками кислорода, очень часто окисление идет не до конца, что приводит к заниженным результатам по углероду. Известно также, что легкоплавкое бромистое серебро эмульсии при сжигании по «классическому» методу образует стеклообразную массу, которая может в какой-то мере защищать частицы углерода от полного окисления. Таким образом, анализ органических компонентов ядерных эмульсий по «классическому» методу может давать заведомо заниженные результаты для углерода и водорода.

В отличие от «классического» метода в методе Коршун производится окисление не самого вещества, а продуктов его термического разложения, имеющих повышенную реакционную способность. Продукты пиролиза в смеси с большим избытком кислорода пропускаются через нагретую до 850° зону трубки для сжигания. Опасность недоокисления в этом методе

значительно снижается благодаря двум факторам: 1) повышенной реакционной способности продуктов предварительного пиролиза по сравнению с парами самого вещества и 2) большому избытку кислорода.

Эти преимущества привели нас к выводу о целесообразности применения метода Коршун для анализа органических компонентов ядерных эмульсий. Следует, однако, отметить, что преимущества этого метода не могут полностью устранить опасность некоторого занижения результата по углероду вследствие высокого содержания бромистого серебра в эмульсии. Разумеется, анализ чистой фазы геля, отделенной от бромистого серебра, мог бы увеличить достоверность результатов анализа; однако ни центрифугирование, ни тонкослойная сепарация не дают количественного разделения эмульсии на фазы. А неизбежные при разделении потери желатины могут дать в анализе ошибки более серьезные по сравнению с теми, к которым может привести предполагаемое воздействие бромистого серебра. По нашим предварительным экспериментальным данным, влияние расплавленного галоидного серебра не выходит за пределы ошибки опыта в случае применения некоторых предосторожностей, на которые будет указано в методике.

2. Методика определения содержания галоидного серебра и плотности эмульсии

Для определения содержания галоидного серебра использовалась методика, указанная в сообщении Свиннертона и Уоллера. Бесподложечные эмульсионные слои толщиной 400 мк размером 2,5 × 2,5 см² доводились до постоянного веса в эксикаторах при относительной влажности $\varphi = 58\%$ и комнатной температуре. Затем в них посредством гидролиза полностью разрушалась желатина. Бромистое серебро собиралось в тиглях Гуча, промывалось, высушивалось и взвешивалось.

Плотность определялась посредством взвешивания кондиционированной пробы в воздухе и в бензоле.

По этой методике было испытано 17 партий бесподложечных эмульсионных слоев, при этом было проведено 34 определения содержания галоидного серебра и 34 определения плотности.

Средний вес галоидного серебра на 1 г при 58 % относительной влажности — 0,8199 г

Отклонение от партии к партии — 0,009 г (1,1%)

Погрешность методики — 0,0015 г (0,18%)

Средняя плотность при $\varphi = 58\%$ — 3,890 г/см³

Отклонение от партии к партии — 0,06 г/см³

Погрешность методики — 0,0096 г/см³

3. Методика определения органических компонентов эмульсий

Для определения содержания углерода и водорода в эмульсии был использован микроаналитический метод М. О. Коршун.

Для анализов готовились средние пробы посредством тщательного измельчения и перемешивания кондиционированных эмульсионных слоев. Известно также, что микрометод обычно применяется с веществами, в которых содержание углерода, как правило, выше 15%. Для таких веществ навески не превышают 6 мг. Так как содержание углерода в эмульсии лежит в интервале 6—8%, то вес анализируемой пробы должен быть увеличен приблизительно до 20 мг. Следует отметить, что применение таких

больших навесок в сочетании с применением отбора средней пробы должно уменьшить влияние неоднородности на результаты анализа.

Поскольку ядерная эмульсия не содержит каких-либо соединений, расщепление молекул которых представляет большую экспериментальную сложность, и содержание всей органической части этих эмульсий не превышает в среднем 18%, то можно совершенно не опасаться осложнений в пиролизе, связанных с большим увеличением навески.

Таким образом, средняя проба кондиционированной эмульсии весом 14–20 мг взвешивалась на микроаналитических весах, помещалась в кварцевый стаканчик и сжигалась в кварцевой трубке в течение 15 мин. в токе очищенного от органических примесей кислорода. Скорость газа при этом не превышала 30 мл/мин. Продукты пиролиза пропускались через нагретую до 850° зону и улавливались вне трубки в специальных поглотительных сосудах. В целях полного выжигания образующегося угля из массы, образуемой бромистым серебром, после пиролиза на стаканчик надвигалась электрогорелка и при 900° в течение 10 мин. велось прокаливание. После этого остаток в стаканчике приобретает цвет чистого бромистого серебра. Однако содержит ли он только AgBr — неизвестно.

Для улавливания галогенов и серы в нагретую зону трубки помещался платиновый контакт и серебро в виде проволоки. Для улавливания окислов азота применялся бихромат калия, нанесенный на силикагель. Окислы азота улавливались вне трубки для сожжения. Углерод улавливался в виде CO₂ мелкозернистым аскаритом (едкий натр, препарированный на асбесте). Водород улавливался в виде H₂O ангидроном (безводный перхлорат магния).

Содержание азота в ядерных эмульсиях определялось посредством сочетания микроаналитического метода Дюма с макрометодом Кьельдаля. Навески для этих определений брались из средней пробы кондиционированной эмульсии, которая использовалась и для определения углерода и водорода.

Результаты, полученные по микро- и макрометоду для азота, имеют хорошую сходимость.

4. Элементарный состав эмульсии при 58% относительной влажности

В табл. 1 приводятся результаты испытаний элементарного состава для четырех партий эмульсии типа Р НИКФИ при $\phi = 58\%$.

Таблица 1

Элементарный состав четырех партий эмульсии
типа Р, г/см³

Элемент	№ 3532	№ 3540	№ 3552	№ 3566	Среднее
Ag	1,878	1,801	1,851	1,785	1,829
Br	1,392	1,335	1,3725	1,3335	1,359
J	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
C	0,267	0,272	0,2615	0,307	0,277
H	0,0473	0,0480	0,0465	0,0550	0,0492
N	0,085	0,0845	0,082	0,095	0,087
O	0,291	0,287	0,284	0,271	0,283
S	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Таблица 2

Элементарный состав четырех партий эмульсии
типа Р, г/г

Элемент	№ 3532	№ 3540	№ 3552	№ 3566	Среднее
Ag	0,4733	0,4696	0,4740	0,4633	0,4701
Br	0,3508	0,3481	0,3514	0,3435	0,3485
J	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
C	0,0673	0,0709	0,067	0,0798	0,0713
H	0,0118	0,0127	0,01185	0,0144	0,01269
N	0,0214	0,0217	0,0211	0,0246	0,0222
S	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
O	0,0734	0,0752	0,0728	0,0726	0,0735

В табл. 2 дан элементарный состав тех же эмульсий для $\phi = 58\%$. Данные по содержанию азота в этих таблицах включают результаты, полученные по макро- и микрометоду. Содержание кислорода во всех случаях определено по разности.

Таблица 3

Элементарный состав «стандартной» эмульсии типа Р для 58%
относительной влажности

Элементы	Содержание элементов, г/см ³	Колебание содержания элементов от партии к партии		Погрешность методики		Содержание элементов, г/см ³	Колебание содержания элементов от партии к партии		Погрешность методики	
		абсолютное, г/см ³	относительное, %	абсолютная, $\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}$	относительная, %		абсолютное, г/см ³	относительное, %	абсолютная, $\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}$	относительная, %
Ag	1,829	±0,043	2,3	±0,003	0,16	0,4701	±0,0049	1,04	±0,0009	0,19
Br	1,359	±0,029	2,1	±0,003	0,22	0,3485	±0,0036	1,03	±0,0008	0,23
J	0,005	±0,000	—	±0,000	—	0,0013	±0,0000	—	—	—
C	0,277	±0,020	7,2	±0,002	0,72	0,0713	±0,0060	8,4	±0,0005	0,7
H	0,0492	±0,0040	8,1	±0,0011	2,2	0,01269	±0,00121	9,5	±0,00035	2,8
N	0,087	±0,006	6,9	±0,003	3,5	0,0222	±0,0016	7,2	±0,0008	3,6
S	0,002	±0,000	—	—	—	0,0005	±0,0000	—	—	—
O	0,283	±0,009	3,1	—	—	0,0735	±0,0018	2,4	—	—

В табл. 3 приводится элементарный состав «стандартной» бесподложечной эмульсии типа Р для 58%-ной относительной влажности. В этой же таблице приводятся колебания от партии к партии в содержании элементов (погрешности технологии) и дана точность методик в их определении. Погрешности для обоих случаев вычислялись по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}},$$

где n , для случая вычисления погрешностей технологии, — число партий.

Таблица 4

Элементарный состав эмульсий типа Р НИКФИ, G-5 Ильфорд и типа Р НИКФИ с поверхностно-активными веществами

Элемент	Тип Р НИКФИ	G-5 Ильфорд	Тип Р НИКФИ с поверхностно-активными веществами
Ag	0,4701	0,4747	0,4823
Br	0,3485	0,3497	0,3573
J	0,0013	0,0031	0,0013
C	0,0713	0,0723	0,0604
H	0,01269	0,01395	0,001140
N	0,0222	0,0192	0,0181
S	0,0005	0,0019	0,002
O	0,0735	0,0652	0,059

В табл. 4 приводятся данные для элементарного состава трех эмульсий: эмульсии типа Р НИКФИ, G-5 Ильфорд и эмульсии типа Р НИКФИ с поверхностно-активными веществами.

Сравнение этих данных показывает, что эмульсия с поверхностно-активными веществами по своему элементарному составу значительно отличается от обычной эмульсии типа Р НИКФИ. Содержание галоидного серебра в ней возрастает от 82 до 84%. Замена части желатины на поверхностно-активное вещество приводит к понижению содержания углерода, водорода и азота. Содержание же серы в такой эмульсии значительно возрастает. Эмульсия G-5 Ильфорд по своему элементарному составу занимает промежуточное положение по сравнению с эмульсией Р НИКФИ и вариантом типа Р, содержащим поверхностно-активные вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Swinnerton, C. Waller. Sci. et ind. phot., 1957, 28, № 12, 481.
2. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. М., Госхимиздат, 1949.

II. ОПТИЧЕСКАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ И ГИПЕРСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

А. В. БОРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА ПРИ ОПТИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Уменьшение светочувствительности в результате увеличения концентрации красителей в эмульсионном слое первоначально приписывалось фильтрующему действию красителей, но в дальнейшем было обнаружено существование собственно десенсибилизирующего действия их [1]. Гейзенберг [2] показал, что пинацианол уменьшает светочувствительность галоидного серебра к излучению, которое не поглощается им, из чего автор заключил, что фильтровое действие не имеет существенного значения, а понижение чувствительности определяется десенсибилизирующим действием красителя. И. И. Брейдо и Ю. Н. Гороховский [3] также пришли к выводу, что не фильтровой эффект, а десенсибилизация является причиной наблюдавшегося ими понижения собственной чувствительности эмульсии. Однако в другой работе Ю. Н. Гороховский [4], исследовавший спектросенситометрическим методом изменение только дополнительной светочувствительности в зависимости от концентрации красителя в эмульсионном слое, пришел к выводу, что при концентрациях красителя, превышающих в 5—10 раз оптимальную, на первый план выступает фильтровой эффект. Затем тот же автор совместно с Е. П. Ожерельевой [5] нашел, что при высоких уровнях сенсibilизации возникает значительное экранирующее действие сильноокрашенных вышележащих эмульсионных кристаллов на нижележащие, в результате чего рост относительной светочувствительности в области сенсibilизации замедляется и падает коэффициент контрастности. Лирмейкерс с сотрудниками [6] показал, что понижение собственной чувствительности начинается уже при оптимальной концентрации красителя. С. М. Соловьев и А. П. Ямпольский [7] наблюдали, что из 13 испытанных ими кислых и основных красителей восемь ощутимо понижают квантовый выход в зоне собственной чувствительности галоидного серебра. Спенс и Кэрролл [8], исследовавшие сенсibilизирующее действие двух красителей с одинаковым спектральным поглощением и приблизительно одинаковой эффективностью передачи энергии галоидному серебру, но отличающихся по десенсибилизирующему действию, наблюдали значительное различие в эффективности оптической сенсibilизации. Последняя была значительно большей для эмульсии, содержащей краситель с меньшим десенсибилизирующим действием. Из указанного авторы сделали вывод, что эффективность сенсibilизатора является результатом его спектрального поглощения, эффек-

тивности передачи энергии галоидному серебру и десенсибилизирующего действия его на собственную светочувствительность эмульсии. В данной работе исследуется влияние на фотографические свойства светочувствительного слоя следующих красителей:

I. 3,3'-Диметил-9-этил-4, 5, '4', 5'-добензотиакрбоцианинхлорид

II. 5,5'-Дизамещенный 9-этилтиакрбоцианинхлорид

III. 6,6'-Дизамещенный 9-этилтиакрбоцианинхлорид.

Для исследования влияния тиакрбоцианиновых красителей на собственную чувствительность эмульсии в расплавленную аммиачную бромодосеребряную эмульсию с 3% йодистого серебра, перед нанесением

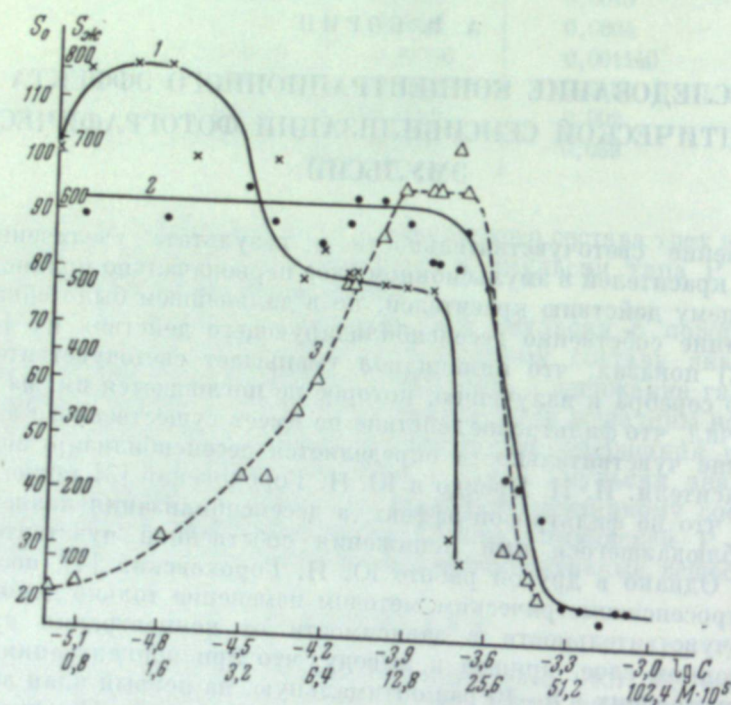


Рис. 1. Относительное изменение светочувствительности эмульсионного слоя в зависимости от концентрации красителей.

Ось ординат $S_0 = \frac{\text{сенс. (синий фильтр)}}{\text{несенс.}} \cdot 100$

$S_{ж} = \frac{\text{сенс. (желтый фильтр)}}{\text{несенс.}} \cdot 100$

Ось абсцисс — концентрация красителя в эмульсионном слое ($M \cdot 10^4$).

Краситель II: 2 — — — — — S_0 и 3 — — — — — $S_{ж}$

Краситель III: 1 — — — — — S_0

ее на подложку, вводились различные количества 0,1%-ного раствора красителей в метиловом спирте. Образцы подвергались сенситометрическому испытанию при помощи сенситометра ФСР-4, снабженного синим светофильтром с пределом пропускания при $\lambda = 450$ мкм и максимумом пропускания при $\lambda = 425$ мкм. Результаты опытов показали, как это видно из рис. 1, кривые которого выражают зависимость $S = f(lgc)$, что с увеличением концентрации красителя собственная светочувствительность сенситизированного эмульсионного слоя относительно собственной светочувствительности несенситизированного слоя в опытах с красителем II, вначале остается неизменной (первая «площадка»), затем резко

понижается и после достижения минимального значения в некотором интервале концентраций снова остается неизменной (вторая «площадка»). Вместе с тем, относительная светочувствительность к желтой части спектра, как это видно из того же рис. 1, с повышением концентрации красителя в слое отчетливо возрастает, достигает максимального значения, затем в некотором интервале концентраций остается неизменной и в результате дальнейшего увеличения содержания красителя в слое, резко понижается; при этом концентрации красителя II, вызывающие резкое понижение собственной и дополнительной относительных светочувствительности сенситизированных слоев, в соответствии с данными К. Миза [9], хорошо совпадают. Из кривой рис. 1, относящейся к красителю III, видно, что с увеличением концентрации красителя собственная светочувствительность эмульсионного слоя, подобно наблюдавшемуся А. И. Рабиновичем [10], сначала увеличивается и после достижения максимального значения падает, а затем, в некотором интервале концентраций, остается неизменной, т. е. также образует «площадку», аналогичную наблюдавшейся для красителя II.

Таким образом, как это следует из приведенных выше результатов опытов, изменение собственной светочувствительности эмульсии с увеличением концентрации содержащегося в ней красителя имеет ступенчатый характер, аналогичный ходу изотермы адсорбции красителей на поверхности кристаллов галоидного серебра [9—12].

Как известно [13, 14], оптимальные концентрации красителей соответствуют неполному мономолекулярному слою их, адсорбированному на поверхности микросталлов бромистого серебра. Исходя из этого, можно полагать, что резкие изменения в ходе кривых рис. 1 определяются образованием и насыщением первого, а затем и последующих мономолекулярных слоев красителя, образование каждого из которых, вследствие десенсибилизирующего или фильтрового действия, и вызывает скачкообразное понижение собственной светочувствительности эмульсионного слоя. Указанный ход кривых изменения собственной чувствительности эмульсионного слоя с повышением концентрации красителя, по-видимому, может также зависеть от положения на поверхности галоидного серебра молекул красителя, которые при небольших концентрациях адсорбированы в плоском положении, а после достижения некоторой критической концентрации начинают адсорбироваться на ребре.

Для исследования влияния на приведенное выше изменение фотографических свойств фильтрового действия окраски эмульсионного слоя была проведена следующая серия опытов. В расплавленную эмульсию было введено в одном случае $0,6 \cdot 10^{-4} M$, а в другом — $1,8 \cdot 10^{-4} M$ красителя II. Часть сенситизированной эмульсии, служившая контрольной, была нанесена на подложку, а из другой методом седиментации было извлечено бромистое серебро, которое, после ополаскивания теплой дистиллированной водой, диспергировалось в 10%-ном растворе желатин, причем соотношение их было подобрано таким образом, чтобы количество желатин, приходящееся на единицу веса бромистого серебра, соответствовало исходной эмульсии. Кроме того, в раствор желатин вводится раствор бромистого калия с таким расчетом, чтобы концентрация ионов брома в конечной эмульсии также соответствовала исходной. Так, приготовленные эмульсии не содержали желатин, окрашенной красителем.

Результаты испытания образцов при помощи сенситометра X и Д приведены в табл. 1. Время проявления всех образцов данной и последующих серий опытов было постоянным.

Таблица 1

Влияние фильтрового действия красителя
на фотографические свойства эмульсионного слоя

№ опыта	Характеристика образцов	Концентрация красителя в эмульсии, $M \times 10^4$	Фотографические показатели	
			$S_{0.85}$	γ
1	Контрольный опыт	0,6	490	2,3
2	Из сенсibilизированной эмульсии извлечено AgBr, которое затем диспергировано в растворе желатин	0,6	250	2,0
3	Контрольный опыт	1,8	180	1,35
4	Из сенсibilизированной эмульсии извлечено AgBr, которое затем диспергировано в растворе желатин	1,8	45	1,0

Из сравнения результатов опытов видно, что увеличение концентрации красителя в эмульсии в три раза привело к понижению как коэффициента контрастности, так и светочувствительности. Кроме того, наблюдалось понижение светочувствительности также и при равных концентрациях красителя в результате отделения и последующего диспергирования бромистого серебра в растворе желатин (сравнить опыты 1 и 2, а также 3 и 4), которое объясняется, по-видимому, тем, что отделенное от эмульсии бромистое серебро перед диспергированием подвергалось короткой промывке теплой водой, вызвавшей нарушение центров чувствительности.

А. В. Борин и З. И. Грацианская [15] показали, что при сенсibilизации эмульсии количествами красителя, превышающими оптимальную концентрацию, возможна его десорбция с поверхности бромистого серебра. Однако понижение γ и светочувствительности, наблюдавшееся в результате увеличения количества красителя, содержащегося в эмульсии, как в контрольных опытах 1 и 3, так и в опытах 2 и 4, показывает, что в данном случае имеет место необратимый процесс, который не может быть объяснен поглощением света желатиной эмульсионного слоя, окрашенной красителем.

Затем было исследовано изменение фотографических свойств эмульсионных слоев, содержащих концентрации красителей, намного превышающих оптимальную. С этой целью в эмульсию перед нанесением ее на подложку были введены различные количества 0,2%-ных растворов красителей в метаноле и чистый метанол в таких количествах, чтобы концентрация его во всех опытах была постоянной. При сенсibilизации эмульсии эритрозином использовался 5%-ный раствор его в воде. Фотографические свойства образцов определялись при помощи 9-польного сенситометра Х и Д и рентгеновского сенситометра со шкалой времени. В последнем случае в качестве модулятора экспозиции применялась свинцовая пластина с 19 вырезами, с модулем, равным 3,45, причем наименьший вырез имел угол, равный $0,64^\circ$. Для дозировки рентгеновского излучения применялся дозиметр, контролируемый препаратом радия. Максимум излучения рентгеновской трубки соответствовал приблизительно

0,5 Å. Экспонирование образцов в рентгеновском сенситометре производилось через алюминиевую крышку кассеты, чем полностью исключалось воздействие на эмульсионный слой сопутствующего ультрафиолетового излучения рентгеновской трубки. Экспонирование производилось без экранов.

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фотографические свойства эмульсионных слоев, содержащих красители в концентрациях, намного превышающих оптимальные

№ серии опытов	№ опыта	Краситель, введенный в эмульсию	Концентрация красителя в эмульсии, $M \cdot 10^4$	Фотографические свойства при экспонировании			
				видимым светом		рентгеновским излучением	
				$S_{0.85}$	γ	$S_{0.85}$	γ
1	1	II	0,6	100	1,7	100	1,75
	2		1,2	100	1,5	39	1,5
	3		1,8	100	1,4	32	1,4
	4		2,4	52	1,0	4	1,05
	5		3,6	45	1,0	7	1,05
2	1	III	—	100	1,5	100	2,4
	2		0,6	160	1,4	64	2,5
	3		1,2	185	1,6	77	2,3
	4		1,8	260	1,35	88	2,2
	5		2,4	210	1,4	74	2,1
	6		2,8	66	0,6	30	1,1
	7		3,2	59	0,7	30	1,1
	8		3,6	51	0,6	20	1,0
	9		4,0	—	—	9,5	0,8
3	1	Эритрозин	—	100	2,1	100	2,4
	2		6,0	64	2,2	—	—
	3		24,0	44	1,65	33	1,55

Из табл. 2 видно, что в результате увеличения в эмульсии концентрации основных и кислого красителей имеет место подобно предыдущему значительное понижение коэффициента контрастности и светочувствительности эмульсионных слоев, экспонированных как видимым, так и рентгеновским излучениями. Соответствие характера изменения фотографических свойств при экспонировании видимым светом и рентгеновским излучением показывает, что в данном случае имеет место не фильтровое, а десенсibilизирующее действие красителей, адсорбированных на поверхности микрокристаллов бромистого серебра.

Для исследования влияния высоких концентраций красителей на монокроматические коэффициенты контрастности образцы 1, 3 и 5 первой серии опытов, приведенных в табл. 2, были экспонированы в спектросенситометре, и по полученным спектросенситограммам построены монокроматические характеристические кривые, подобно тому как это было сделано в другой нашей работе [15].

Из рис. 2, на котором приведены кривые $\gamma_\lambda = f(\lambda)$, видно, что по мере увеличения концентрации красителя в светочувствительном слое имеет

место понижение значений γ_{λ} , особенно значительное в длинноволновой части спектра, в области максимума сенсibilизации; при концентрации красителя $3,6 \cdot 10^{-4} M$, превышающей оптимальную примерно в 6 раз, в этой области наблюдалась сольризация. С увеличением концентрации красителя II до $8 \cdot 10^{-4} M$ сольризация отчетливо выявлялась, как это видно из рис. 3, также при экспонировании ахроматическим светом, которая при тех же экспозициях не наблюдалась для образцов, содержащих меньшие количества красителей.

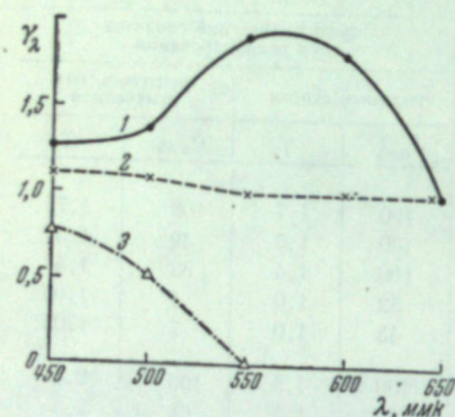


Рис. 2. Изменение величины монохроматических коэффициентов контрастности в зависимости от длины волны при различных концентрациях красителя II в слое:
1 — $0,6 \cdot 10^{-4} M$; 2 — $1,8 \cdot 10^{-4} M$; 3 — $3,6 \cdot 10^{-4} M$.

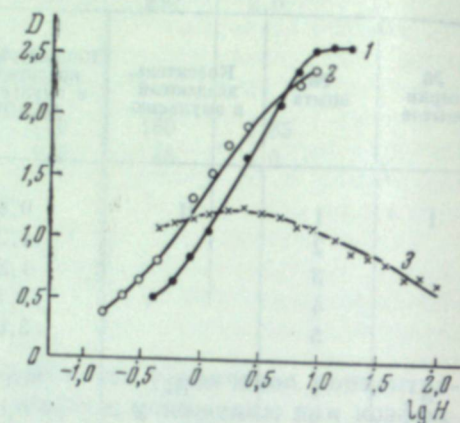


Рис. 3. Зависимость $D = f(\lg H)$ для красителя II. При высоких концентрациях красителя наблюдается сольризация.
1 — без красителя;
2 — $0,8 \cdot 10^{-4} M$; 3 — $8,0 \cdot 10^{-4} M$.

Затем было исследовано влияние красителей I и II на величину вуали. Опыты заключались в следующем. Образцы высокочувствительной эмульсии, содержащие возрастающие количества исследуемых красителей, наносились на подложку и после просушки хранились в течение 12 мес. в комнатных условиях, причем для всех образцов определялись величины вуали в начале и конце указанного срока хранения. В табл. 3 приведены данные, характеризующие в процентах изменение величины вуали по отношению к исходной через 12 мес. хранения.

Из данных табл. 3 видно, что в результате введения в эмульсионный слой количеств красителей, находящихся в пределах оптимальной концентрации их, сравнительно с контрольным образцом, эмульсионный слой которого не содержит красителя, наблюдается усиление роста вуали во времени. Однако при концентрациях красителя, превышающих оптимальную, рост вуали значительно замедляется, по-видимому, вследствие усиления десенсибилизирующего действия красителей.

Понижение светочувствительности в области сенсibilизации в результате образования полимолекулярных адсорбционных слоев на бромистом серебре Б. К. Степанов и П. В. Мейкляр [16] объясняют тем, что вследствие резонансного взаимодействия возбужденная молекула первого слоя красителя передает приобретенную ею в результате действия света энергию не только молекулам $AgBr$, но и молекулам красителя второго адсорбционного слоя.

Таблица 3

Оптические плотности вуали эмульсионных слоев, содержащих различные концентрации красителей I и II

Концентрация красителя в эмульсии, $M \cdot 10^{-4}$	Вуаль через 12 мес. хранения, % к начальной для образцов, содержащих красители	
	I	II
Без красителя, контрольный	300	300
0,2	530	400
0,4	175	530
0,8	175	150
1,6	125	180

Практически к такому же выводу пришли Кэрролл и Уэст [14], которые указывают, что при малых концентрациях красителя в эмульсии отдельные изолированные молекулы его, находящиеся на поверхности бромистого серебра, оказывают эффективное сенсibilизирующее действие, так как передают свою энергию кристаллу, не испытывая влияния соседних молекул красителя. Если же концентрация красителя в эмульсии велика, то в результате образования на поверхности бромистого серебра J -агрегатов красителя, имеет место, согласно Шайбе [17], весьма быстрое распространение энергии возбуждения по цепи молекул, в результате чего происходит рассеяние энергии путем флуоресценции, и вероятность передачи энергии кристаллу понижается, а квантовый выход падает. Однако объяснить с этой точки зрения десенсибилизирующее действие красителей на собственную чувствительность бромистого серебра, а тем более на наблюдавшуюся нами сольризацию, затруднительно. Ряд авторов [9, 18] считает наиболее правдоподобной ребромационную теорию сольризации. Атомы брома, выходящие на поверхность кристаллов бромистого серебра при экспонировании, усваиваются желатиной. При воздействии на светочувствительный слой больших количеств света выделившийся бром может взаимодействовать не только с желатиной, но и с центрами скрытого изображения, расположенными на поверхности кристаллов, частично превращая их в бромистое серебро.

Шенпарт с сотрудниками [19] установили, что наряду с желатиной, усвоителем брома может являться также и краситель, адсорбированный на поверхности кристаллов, причем усвоение галоида красителем происходит быстрее, чем желатиной, но желатина усваивает галоид прочнее, чем краситель. Эти авторы считают вероятным, что фотолитический галоид, усвоенный красителем, передается затем желатине; краситель при этом регенерируется, а возможность рекомбинации галоида с серебром центров скрытого изображения исключается.

Наблюдавшийся нами эффект сольризации для образцов, сенсibilизированных количествами красителя, намного превышающими оптимальную концентрацию, может быть объяснен тем, что, в результате плотного покрытия поверхности бромистого серебра адсорбированным красителем, усвоителем фотолитического брома оказывается главным образом краситель, а передача его желатине становится затруднительной. В связи с тем, что галоид связывается красителем не прочно, происходит ребромация

серебра центров скрытого изображения, причем степень реброминации возрастает с увеличением экспозиции.

При экспонировании светочувствительного слоя нормальной толщины эмульсионные кристаллы, лежащие вблизи поверхности слоя, подвергаются значительно более интенсивному экспонированию, сравнительно с лежащими в глубине слоя, в связи с чем в верхней части слоя и происходит полная или начальная стадия соляризации, которая не будет иметь места для глубинных микрокристаллов. Соответственно этому коэффициент контрастности слоя, состоящий из суммы коэффициентов контрастности верхних и глубинных элементарных слоев, уменьшается с возрастанием степени соляризации верхних слоев, а максимум соляризации совпадает с максимумом спектральной чувствительности эмульсионного слоя, причем наибольшее понижение коэффициента контрастности наблюдается в области максимума сенсibilизации.

Выводы

1. Наблюдалось, что с увеличением концентрации исследованных красителей в эмульсии происходит ступенчатое понижение ее собственной светочувствительности.

2. Показано, что понижение собственной светочувствительности эмульсии в результате увеличения концентрации красителя определяется не фильтровым, а десенсибилизирующим действием его. Предположено, что области резкого понижения чувствительности на ступенчатой кривой десенсибилизации определяются главным образом образованием последующего адсорбционного слоя красителя на поверхности микрокристаллов галоидного серебра.

3. Десенсибилизирующее действие больших концентраций красителя рассматривается с точки зрения реброминационной теории.

В заключение автор выражает благодарность т. т. Т. И. Смолко и З. В. Харитоновой, выполнявшим экспериментальную часть работы.

ЛИТЕРАТУРА

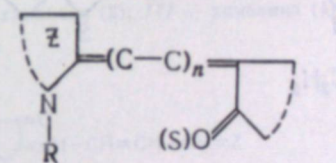
1. H. Lürro-Cramer. Phot. Korresp., 1927, 63, 329.
2. E. Heisenberg. Veröff. Agfa, 1933, 3, 118.
3. И. И. Брейдо, Ю. Н. Гороховский. ЖФХ, 1943, 17, 57.
4. Ю. Н. Гороховский. ДАН СССР, 1943, 39, 300.
5. Ю. Н. Гороховский, Е. П. Ожерельева. Успехи научной фотографии, т. 3, 1955, стр. 111.
6. J. A. Leermakers, B. H. Carroll, C. G. Stand. J. Chem. Phys., 1937, 5, 878.
7. С. М. Соловьев, А. П. Ямпольский. ЖФХ, 1947, 21, 907.
8. J. Sprenc, B. H. Carroll. J. Phys. Chem., 1948, 52, 1090.
9. К. Миз. Теория фотографического процесса. М., Гостехиздат, 1949.
10. A. Rabinovitch. Acta physicochimica URSS, 1935, 3, 368.
11. S. Sheppard, R. Crouch. J. Phys. Chem., 32, 75, 2928.
12. У. Уэст, Б. Карролл, Д. Уиткомб. Сб.: Физическая химия фотографических процессов. М., ИЛ, 1954, стр. 20.
13. А. И. Рабинович, Х. С. Багдасарьян. Труды НИКФИ, т. 3, 1935, стр. 5; Х. С. Багдасарьян. Успехи химии, 1933, 8, 1641.
14. Б. Карролл, У. Уэст. Сб.: Физическая химия фотографических процессов. М., ИЛ, 1954, стр. 19.
15. А. В. Борин, З. И. Грацианская. ЖПХ, 1946, 19, № 12, 1325.
16. Б. К. Степанов, П. В. Мейкляр. ЖФХ, 1947, 19, 14.
17. G. Scheibe. Kolloid. Z., 1938, 82, 1.
18. П. В. Мейкляр. Успехи физ. наук, 1949, 38, 71.
19. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Walker. Abridgs. Sci. Publ. Kodak Res. Lab., 1939, 21, № 719.

К. И. ПОКРОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕРОЦИАНИНОВ С ИОНАМИ СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ

Ранее было показано [1], что при взаимодействии многих цианиновых красителей с ионами серебра могут получаться легко распадающиеся комплексные соединения и что склонность цианинов к образованию таких комплексных соединений тесно связана с их вуалирующим действием, причем комплексы образуются тем легче, чем длиннее внешняя полиметиновая цепь красителей и чем выше их основность.

Представляло интерес выяснить, образуют ли подобные комплексы песолообразные полиметиновые красители — мероцианины (I), в которых сопряженная цепь ограничена атомами кислорода (или серы) и азота.

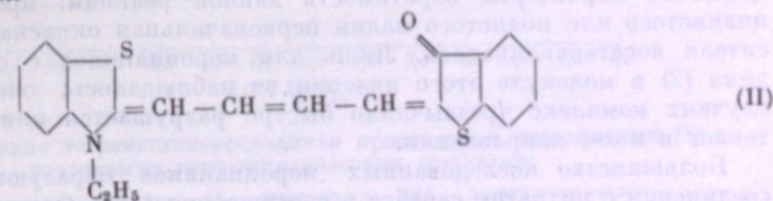


где Z — различные гетероциклические остатки, R — углеводородный остаток, $n = 0, 1, 2, 3$.

Часть этих красителей является довольно эффективными сенсibilизаторами галоидосеребряных эмульсий.

При прибавлении раствора азотнокислого серебра к раствору мероцианина строения II ярко-синяя окраска последнего быстро переходила в красную и постепенно выделялся мелкодисперсный осадок.

При последующем прибавлении иодистого калия наблюдалось восстановление первоначальной окраски. Эти данные показывают образование между красителем II и ионами серебра распадающегося комплексного соединения



В связи с этим была изучена способность к взаимодействию с ионами серебра в растворе для большой группы мероцианиновых красителей,

различающихся длиной внешней полиметиновой цепи и характером азотистых и карбонилсодержащих остатков.

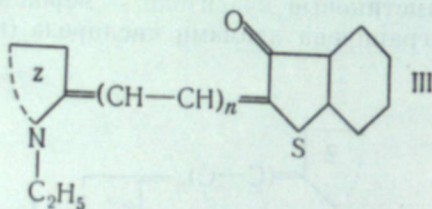
Интересно было выяснить, распространяются ли на эти несолообразные красители общие выводы, сделанные в результате изучения реакции комплексообразования с ионами серебра различных цианинов.

Как оказалось, реакция комплексообразования в случае мероцианинов протекает с достаточно большой скоростью, что дало возможность применить для ее исследования метод потенциометрического титрования [1].

В проводившихся опытах 10 мл 0,0005 М спиртовых растворов красителей титровались с серебряным электродом 0,01 N спиртовым раствором азотнокислого серебра при 20°. Параллельно определялись основности исследованных мероцианинов по методу А. И. Киприанова, Г. С. Фридмана и Л. С. Пупко [2].

Данные о вуалеобразовании были получены на негативной бромидосеребряной эмульсии. В приведенных в тексте рисунках на оси ординат отложены величины плотности вуали при проявлении в течение 8 мин., а на оси абсцисс — логарифмы концентраций, вводимых в эмульсию сенсibilизаторов.

Влияние природы гетероциклических остатков и длины внешней полиметиновой цепи мероцианинов на их способность к взаимодействию с ионами серебра исследовалось на красителях производных 2,3-дигидротионафтенона (3) (III)



где Z — различные гетероциклические азотистые остатки, $n = 1, 2, 3$.

Полученные при этом кривые потенциометрического титрования приведены на рис. 1 и 2. Из этих рисунков следует, что даже некоторые диметинмероцианины (хино (4)- и пиридо (2) производные) вступают в реакцию с ионами серебра в растворе, о чем свидетельствуют площадки на потенциометрических кривых титрования и резкое изменение окраски реакционной смеси (краситель + азотнокислое серебро). Из исследованных тетраметинмероцианинов не вступает в реакцию с азотнокислым серебром лишь наименее основной краситель с остатком 3,3-диметилиндоленина.

Так же как и для цианиновых красителей, для большинства мероцианинов характерна обратимость данной реакции: при прибавлении цианистого или иодистого калия первоначальная окраска раствора красителя восстанавливалась. Лишь для мероцианинов с остатком пиридина (2) в молекуле этого явления не наблюдалось; очевидно, в этих случаях комплекс чрезвычайно быстро разрушается или реакция протекает в ином направлении.

Большинство исследованных мероцианинов образуют комплексные соединения с нитратом серебра в соотношении 1 : 2. Однако из производных тионафтенона (3) — диметинмероцианин с остатком пиридина и тетраметинмероцианин с остатком хинолина (2), очевидно, реагируют

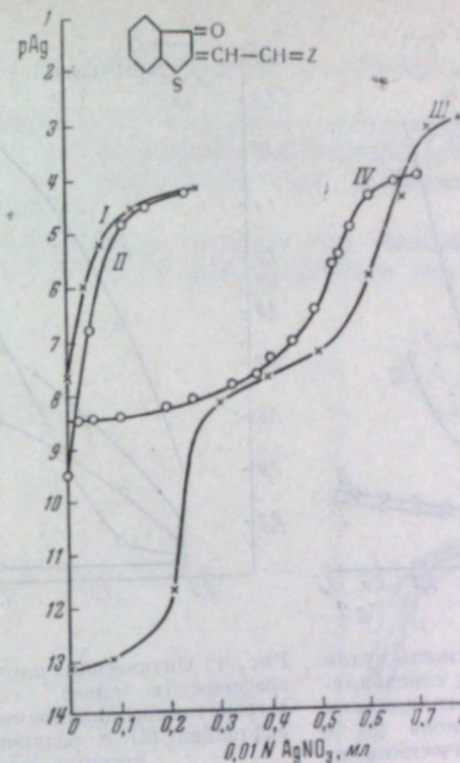


Рис. 1. Титрование диметинмероцианинов производных тионафтенона (3) с различными гетероциклическими остатками:

I — бензотриазола; II — хинолина (2); III — хинолина (4); IV — пиридина (2).

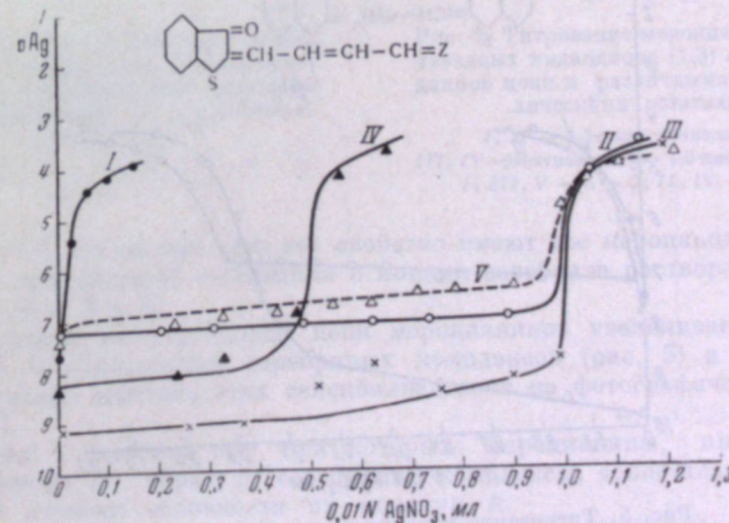


Рис. 2. Титрование тетраметинмероцианинов производных тионафтенона (3) с различными гетероциклическими остатками:

I — 3,3-диметилиндоленина; II — бензотриазола; III — 5-метилтиотриазола; IV — хинолина (2); V — 4,5-дифенилтиазола.

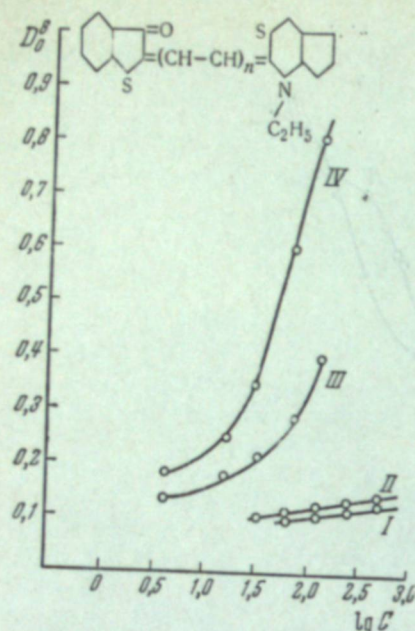


Рис. 3. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных диметинмероцианинами производными тионафтона (3) с различными гетероциклическими остатками:

I — бензтиазола; II — хинолина (2); III — хинолина (4), пиридина (2);

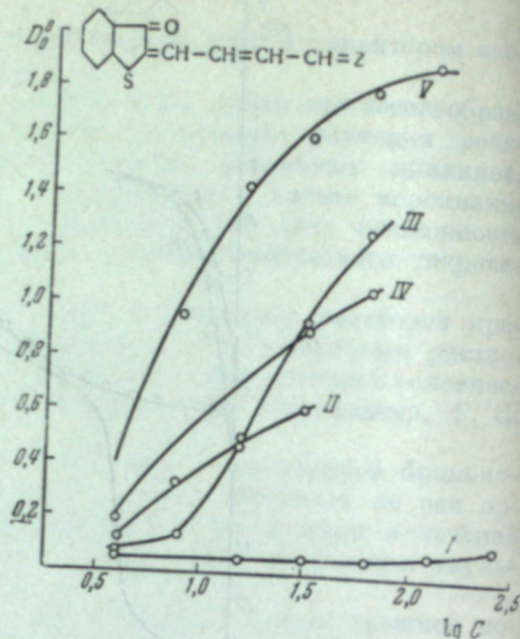


Рис. 4. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных тетраметинмероцианинами производными тионафтона (3) с различными гетероциклическими остатками:

I — 3,3-диэтилпиноленина; II — бензтиазола; III — 5-метилтимедазола; IV — хинолина (2); V — 4,5-дифенилтиазола.

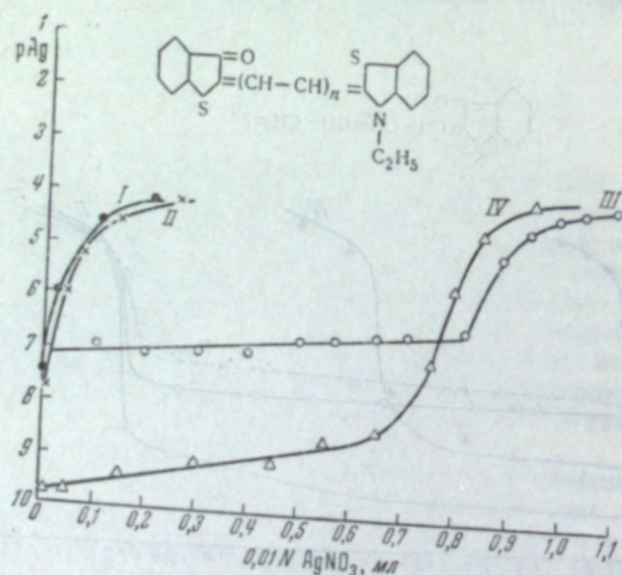


Рис. 5. Титрование мероцианинов производных тионафтона (3) с различной длиной цепи:

I — $n = 0$; II — $n = 1$; III — $n = 2$; IV — $n = 3$.

с меньшим количеством ионов серебра (см. рис. 1, кривая IV и рис. 2, кривая IV).

Наличие двух площадок на кривой потенциометрического титрования соответствующего хино (4) диметинмероцианина (рис. 1, кривая III) заставляет предполагать образование двух соединений с различными константами диссоциации.

Некоторые мероцианины, производные тионафтона (3), оказывают вуалирующее действие на фотографические эмульсии, что отмечалось

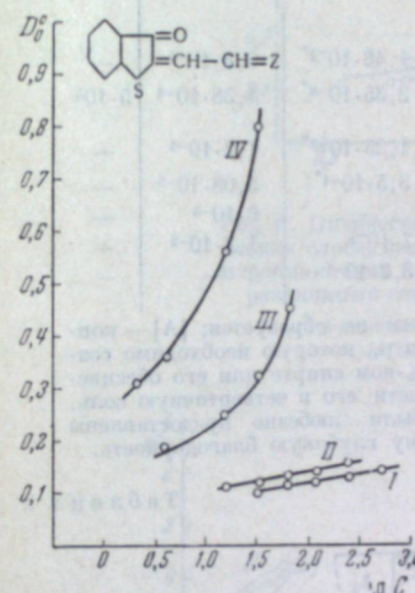


Рис. 6. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных мероцианинами производными тионафтона (3) с различной длиной цепи.

I — $n = 0$; II — $n = 1$; III — $n = 2$; IV — $n = 3$.

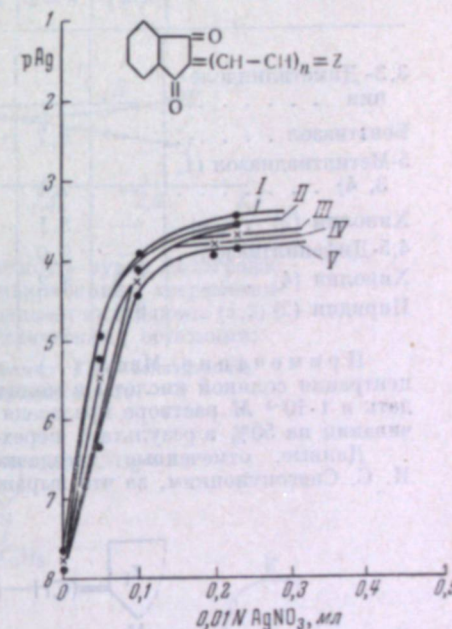


Рис. 7. Титрование мероцианинов производных индандиона (1,3) с различной длиной цепи и различными гетероциклическими остатками:

I, II — 3,3-диметилпиноленина; III, IV — бензтиазола; V — 4,5-дифенилтиазола. I, III, V — $n = 2$; II, IV — $n = 3$.

и ранее [3]. Оказалось, что это свойство имеют все мероцианины, образующие комплексные соединения с ионами серебра в растворе (ср. рис. 1 и 2 с рис. 3 и 4).

Удлинение полиметиновой цепи мероцианинов увеличивает их способность к образованию серебряных комплексов (рис. 5) и повышает вуалирующее действие этих сенсibilизаторов на фотографические слои (рис. 6).

В табл. 1 значения pAg , при которых мероцианины, производные тионафтона (3), образуют серебряные комплексы, сопоставлены с значениями степени основности их молекул Λ .

Из таблицы видно, что способность исследованных красителей к взаимодействию с ионами серебра повышается параллельно с увеличением степени основности их молекул.

Для выяснения влияния характера карбонилсодержащих остатков на склонность мероцианинов к реакции взаимодействия с азотнокислым серебром была исследована группа тетра- и гексаметиновых красителей,

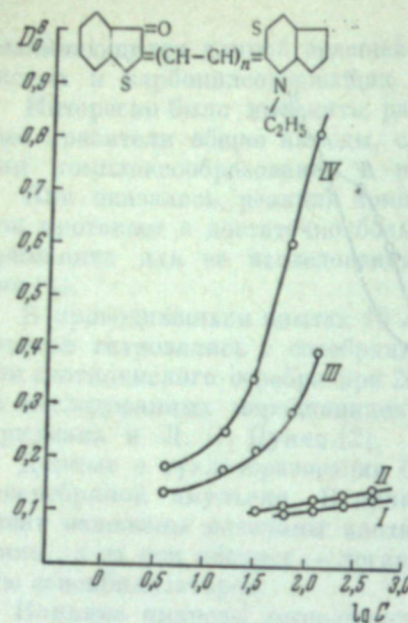


Рис. 3. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных диметинмероцианинами производными тионафтона (3) с различными гетероциклическими остатками:

I — бензотиазола; II — хинолина (2); III — хинолина (4); пиридина (2).

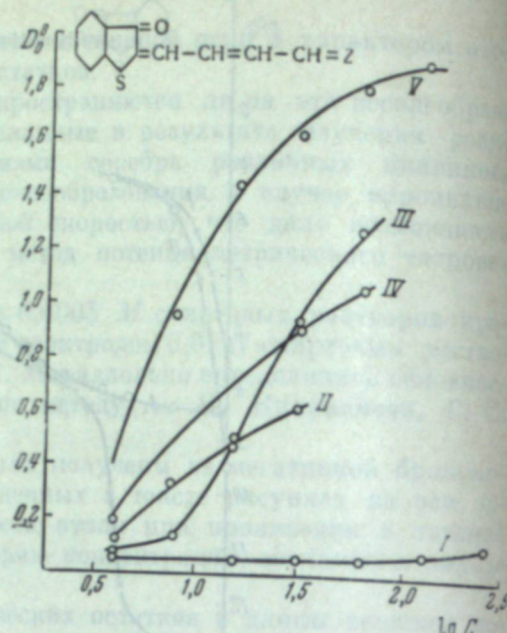


Рис. 4. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных тетраметинмероцианинами производными тионафтона (3) с различными гетероциклическими остатками:

I — 3,3-диэтиллиндоленина; II — бензотиазола; III — 5-метилтимедазола; IV — хинолина (2); V — 4,5-дифенилтиазола.

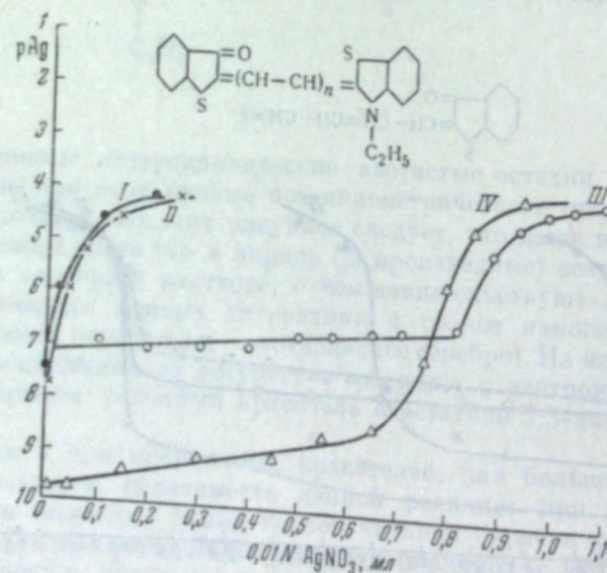


Рис. 5. Титрование мероцианинов производных тионафтона (3) с различной длиной цепи: I — $n = 0$; II — $n = 1$; III — $n = 2$; IV — $n = 3$.

с меньшим количеством ионов серебра (см. рис. 1, кривая IV и рис. 2, кривая IV).

Наличие двух площадок на кривой потенциометрического титрования соответствующего хино (4) диметинмероцианина (рис. 1, кривая III) заставляет предполагать образование двух соединений с различными константами диссоциации.

Некоторые мероцианины, производные тионафтона (3), оказывают вуалирующее действие на фотографические эмульсии, что отмечалось

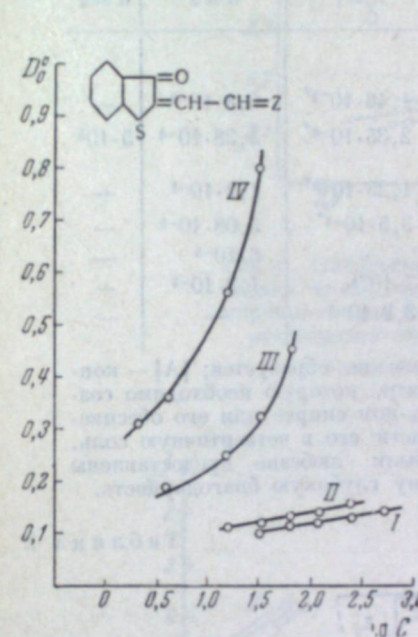


Рис. 6. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных мероцианинами производными тионафтона (3) с различной длиной цепи.

I — $n = 0$; II — $n = 1$; III — $n = 2$; IV — $n = 3$.

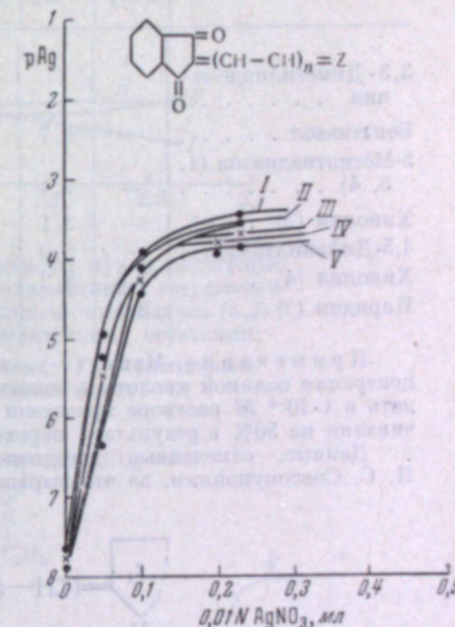


Рис. 7. Титрование мероцианинов производных индандиона (1,3) с различной длиной цепи и различными гетероциклическими остатками:

I, II — 3,3-диметиллиндоленина; III, IV — бензотиазола; V — 4,5-дифенилтиазола. I, III, V — $n = 2$; II, IV — $n = 3$.

и ранее [3]. Оказалось, что это свойство имеют все мероцианины, образующие комплексные соединения с ионами серебра в растворе (ср. рис. 1 и 2 с рис. 3 и 4).

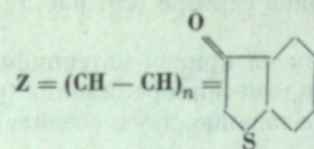
Удлинение полиметиновой цепи мероцианинов увеличивает их способность к образованию серебряных комплексов (рис. 5) и повышает вуалирующее действие этих сенсibilизаторов на фотографические слои (рис. 6).

В табл. 1 значения pAg , при которых мероцианины, производные тионафтона (3), образуют серебряные комплексы, сопоставлены с значениями степени основности их молекул A .

Из таблицы видно, что способность исследованных красителей к взаимодействию с ионами серебра повышается параллельно с увеличением степени основности их молекул.

Для выяснения влияния характера карбонилсодержащих остатков на склонность мероцианинов к реакции взаимодействия с азотнокислым серебром была исследована группа тетра- и гексаметиновых красителей,

Таблица 1



Z	pAg в растворе комплекса			[A]		
	n=1	n=2	n=3	n=1	n=2	n=3
3,3-Диметилиндо- лин	—	—	—	$1,46 \cdot 10^{-1}$ *	$3,8 \cdot 10^{-3}$	—
Бензтиазол	—	6,7	9	$2,35 \cdot 10^{-3}$ *	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
5-Метилтиадиазол (1, 3, 4)	—	7,1	—	$1,25 \cdot 10^{-3}$ *	$1,2 \cdot 10^{-4}$	—
Хинолин (2)	—	8,1	—	$3,5 \cdot 10^{-4}$ *	$5,08 \cdot 10^{-5}$	—
4,5-Дифенилтиазол	—	9,0	—	—	$6 \cdot 10^{-5}$	—
Хинолин (4)	7,5	8,2	—	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	—
Пиридин (2)	8,5	—	—	$3,2 \cdot 10^{-5}$	—	—

Примечание. Минус (—) — комплекс не образуется; [A] — концентрация соляной кислоты в молях на литр, которую необходимо создать в $1 \cdot 10^{-5}$ M растворе красителя в 57%-ном спирте для его обесцвечивания на 50% в результате перехода части его в четвертичную соль. Данные, отмеченные звездочкой, были любезно предоставлены Н. С. Спасокукоцким, за что выражаем ему глубокую благодарность.

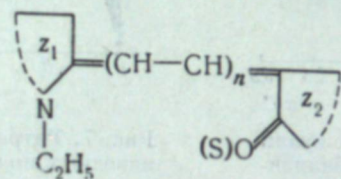


Таблица 2

Z ₁	Индандион (1,3)		3-Этилроданин		Тионафтенон (3)		Кумара- нон (3)
	n=2	n=3	n=2	n=3	n=2	n=3	n=2
	pAg	pAg	pAg	pAg	pAg	pAg	pAg
	A	A	A	A	A	A	A
3,3-Диметилин- долин	3	0,85	3,3*	1,2*	$3,8 \cdot 10^{-3}$ *	—	$3,25 \cdot 10^{-1}$
Бензтиазол	$3,10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	—	+	6,7	9	8,7
4,5-Дифенил- тиазол	$3,05 \cdot 10^{-1}$	—	6,8	—	9	—	8,7
			$2,4 \cdot 10^{-2}$	—	$6 \cdot 10^{-5}$ *	—	$6 \cdot 10^{-5}$

Примечание. Минус (—) — комплекс не образуется; плюс (+) и минус (—) — тенденция к образованию комплекса; A — см. табл. 1. Данные, отмеченные звездочкой, предоставлены Н. С. Спасокукоцким.

производных тионафтенона (3), 3-этилроданина, кумаранона (3), а также индандиона (1,3), остаток которого имеет очень высокую кислотность [4, 5].

Были выбраны красители с гетероциклическими остатками с малой, средней и высокой основностью — 3,3-диметилиндолина, бензтиазола и 4,5-дифенилтиазола.

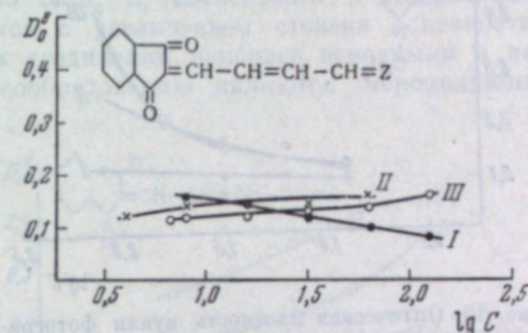


Рис. 8. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных тетраметин-мероцианинами производными индандиона (1,3) с различными гетероциклическими остатками:

I — 3,3-диметилиндолина; II — бензтиазола; III — 4,5-дифенилтиазола.

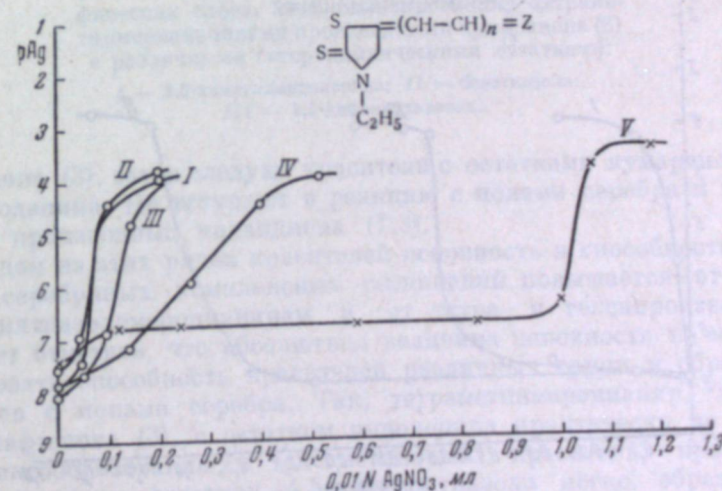


Рис. 9. Титрование мероцианинов производных 3-этилроданина с различной длиной цепи и различными гетероциклическими остатками:

I, II — 3,3-диметилиндолина; III, IV — бензтиазола; V — 4,5-дифенилтиазола. I, III, V — n = 2; II, IV — n = 3.

Ни один из исследованных мероцианинов производных индандиона (1, 3) не проявил заметной склонности к взаимодействию с ионами серебра в растворе (рис. 7). Красители этого ряда не оказывают вуализирующего действия на фотографическую эмульсию, даже при применении в больших количествах. (Данные о вуалеобразовании для соответствующих тетраметинмероцианинов см. на рис. 8.)

Из производных 3-этилроданина (рис. 9) образует комплексное соединение с серебром лишь тетраметинмероцианин с остатком 4,5-дифенилтиазола (кривая V). Бензтиазологексаметинмероцианин проявляет лишь тенденцию к взаимодействию с ионами серебра (кривая IV), еще

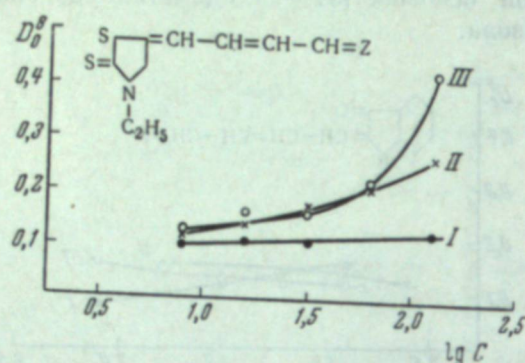


Рис. 10. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных тетраметинмероцианинами производными 3-этилроданина с различными гетероциклическими остатками: I — 3,3-диметилиндоленина; II — бензтиазола; III — 4,5-дифенилтиазола.

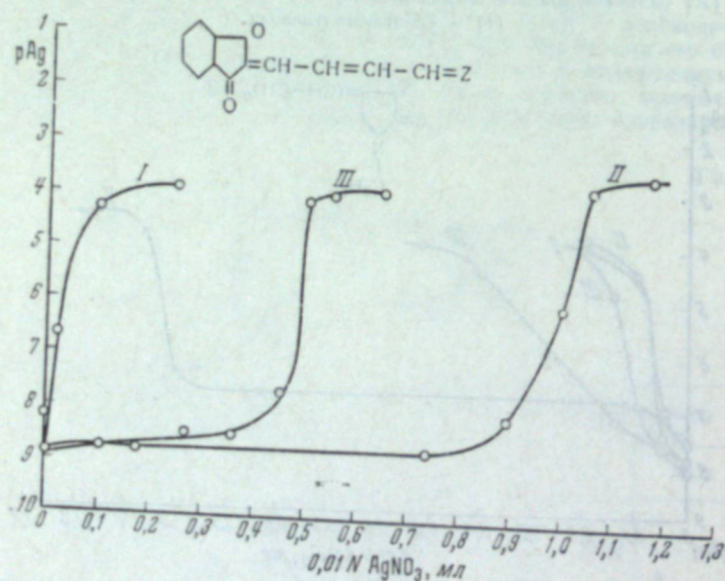


Рис. 11. Титрование тетраметинмероцианинов производных кумаранона (3) с различными гетероциклическими остатками: I — 3,3-диметилиндоленина; II — бензтиазола; III — 4,5-дифенилтиазола.

более слабо выраженную у соответствующего тетраметинпроизводного (кривая III). Вуалирующее действие, оказываемое этими красителями на фотографические эмульсии, растет от индо- к 4,5-дифенилтиазоло-производным.

Из группы красителей производных тионафтенона (3), как уже отмечалось выше, склонны к реакции комплексообразования уже тетраметинмероцианины с остатками бензтиазола и 4, 5-дифенилтиазола.

Аналогично ведут себя мероцианины с остатками кумаранона (3). Как следует из рис. 11 и 12, склонность мероцианинов к образованию комплексов с ионами серебра и вуалирующее действие также увеличивается от индо- к 4,5-дифенилтиазолопроизводным.

В табл. 2 приведены значения pAg серебряных комплексов исследованных красителей и величины их основности.

Как следует из табл. 2, способность к взаимодействию с ионами серебра повышается с увеличением степени основности мероцианина. Из исследованных соединений наиболее основными и наиболее способными к комплексообразованию являются мероцианины, производные

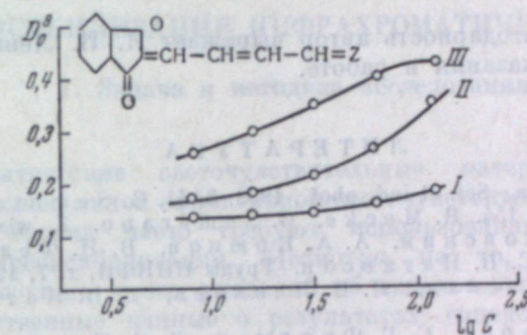


Рис. 12. Оптическая плотность вуали фотографических слоев, сенсibilизированных тетраметинмероцианинами производными кумаранона (3) с различными гетероциклическими остатками: I — 3,3-диметилиндоленина; II — бензтиазола; III — 4,5-дифенилтиазола.

тионафтенона (3), затем следуют красители с остатками кумаранона (3) и 3-этилроданина. Не вступают в реакцию с ионами серебра и наименее основные производные индандиона (1,3).

В каждом из этих рядов красителей основность и способность к образованию серебряных комплексных соединений повышается от индо- к 4,5-дифенилтиазоломероцианинам и от тетра- к гексапроизводным.

Следует отметить, что абсолютная величина основности не может характеризовать способность красителей различных групп к образованию комплексов с ионами серебра. Так, тетраметинмероцианин, производный тионафтенона (3), с остатком индоленина практически не способен к комплексообразованию, а гексаметиновый краситель, производный 3-этилроданина, с остатком 4,5-дифенилтиазола легко образует комплекс, хотя основность первого значительно выше. (Для первого $A = 3,8 \cdot 10^{-3}$, а для второго, соответственно, $2,4 \cdot 10^{-2}$; см. табл. 2.)

Выводы

1. Установлено, что некоторые несолеобразные полиметиновые красители — мероцианины, легко образуют с ионами серебра неустойчивые комплексы. Эта реакция исследована для большой группы мероцианинов, отличающихся природой карбонилсодержащих и гетероциклических остатков и длиной полиметиновой цепи.

2. Показано, что из исследованных мероцианинов особенно склонны к образованию серебряных комплексов наиболее основные производ-

ные тионафтонона (3), затем следуют красители с остатками кумарано-на (3) и 3-этилроданина. Наименее основные производные индандио-на (1,3) вообще не вступают в реакцию с ионами серебра.

3. В каждом из указанных рядов мероцианинов способность к образованию серебряных комплексов и вуализующее действие на фотографические эмульсии возрастает с увеличением основности азотсодержащего гетероциклического остатка и удлинением полиметиновой цепи.

Использованные в работе препараты были любезно предоставлены Н. Н. Свешниковым, И. И. Левкоевым, а также Т. Г. Гневышевой, М. В. Дейчмейстер и В. Г. Жиряковым, которым автор выражает благодарность.

Глубокую благодарность автор выражает И. И. Левкоеву за внимание и ценные указания в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Calzavara. Sci. et ind. phot., 1932, 3, 41. G. Semerano. Gazz. Chim. Ital., 1936, 66, 154. R. Mescke, G. Semerano. Z. wiss. Phot., 36, 25. Ю. Н. Гороховский, А. А. Крюков, В. Н. Федорова. ЖФХ, 1940, 14, 180. С. В. Натансон. Труды НИКФИ, т. 7, 1944, стр. 34. К. И. Покровская, И. И. Левкоев, С. В. Натансон. ЖФХ, 1956, 30, 161.
2. А. И. Киприанов, С. Г. Фридман, Л. С. Пупко. Сб. работ Ин-та орган. химии АН УССР, 1947, 13, 40.
3. Н. Н. Свешников. Диссертация. М., 1946;
4. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van-Dyke, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressman, S. G. Dent. J. Am. Chem. Soc., 73, 5332.
5. В. Г. Жиряков. Диссертация. М., НИКФИ, 1952.

С. М. СОЛОВЬЕВ

ГИПЕРСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ИНФРАХРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЕВ

1. Задача и методика исследования

Инфрахроматические светочувствительные материалы, вследствие своей сравнительно малой эффективной светочувствительности и плохой стабильности, весьма часто требуют использования тех или иных способов гиперсенсibilизации. Несмотря на то, что в литературе встречается довольно много указаний об использовании подобных способов, количественные данные о результатах гиперсенсibilизации отсутствуют.

В данном исследовании были поставлены следующие задачи: 1) разработать по возможности простой рецепт гиперсенсibilизационной ванны из общедоступных реактивов, 2) сравнить между собой и с разработанным рецептом различные опубликованные в литературе рецепты гиперсенсibilизирующих растворов, 3) испытать гиперсенсibilизирующее действие паров ртути.

Для опытов применялись инфрахроматические светочувствительные материалы с максимумом сенсibilизации при 760 м.к. Характеристики пластинок с сенсibilизацией подобного типа приведены в сенсипометрическом справочнике [1].

Инфрахроматические материалы обрабатывались 4 мин. в гиперсенсibilизирующем растворе, ополаскивались в дистиллированной воде, купались 20 сек. в спирто-водной смеси (1 : 1) и быстро высушивались в сушильном шкафу в токе нагретого воздуха. При испытании рецептов, опубликованных в литературе, применялся рекомендованный для них режим и способ обработки.

Как правило, параллельно испытывались: 1) исходная пленка (до обработки); 2) пленка после купания в течение 4 мин. в дистиллированной воде и 3) пленка, обработанная в исследуемом гиперсенсibilизирующем растворе.

Экспонирование производилось без фильтра и под красным фильтром НОА-17. Определялись величины общей светочувствительности $S_{0,85}$ общ и светочувствительности под красным светофильтром $S_{0,85}$ кр, — та и другая при критерии $D = D_0 + 0,85$.

2. Гиперсенсibilизация аммиаком и аммиачно-серебряными растворами

В одной серии опытов было изучено гиперсенсibilизирующее действие аммиака ($d = 0,910$) в различных концентрациях — от 0,125 до 6 мл аммиака в 100 мл гиперсенсibilизирующей ванны. Результаты опы-

та приведены на рис. 1, из рассмотрения которого видно, что наибольшая светочувствительность достигается при содержании аммиака около 3,5 мл в 100 мл ванны. Отдельным опытом было установлено, что при увеличении количества вводимого аммиака до 8 мл наблюдается снижение светочувствительности и рост вуали.

При концентрации аммиака соответствующей максимальной чувствительности рост вуали уже значителен. Поэтому практически полезным следует признать количества вводимого аммиака от 1 до 2 мл на 100 мл получаемой гиперсенсibilизирующей ванны.

Дальнейшие опыты проводились с аммиачно-серебряными растворами. В одной из опытов определялось влияние различных концентраций

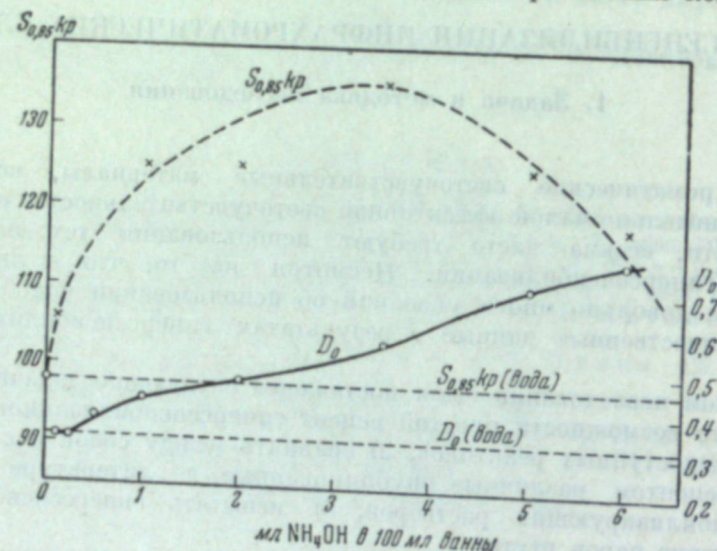


Рис. 1. Зависимость светочувствительности и вуали гиперсенсibilизированных инфракрасных пленок от содержания аммиака ($d = 0,910$) в гиперсенсibilизирующей ванне.

азотнокислого серебра в аммиачно-серебряном растворе. Количество вводимого аммиака, в соответствии с проведенными опытами, было выбрано равным 1 мл, а содержание азотнокислого серебра изменялось от 0,25 до 5 мл 1%-ного раствора в 100 мл гиперсенсibilизирующей ванны. Из рассмотрения рис. 2 видно интенсивное повышение светочувствительности при гиперсенсibilизации в воде: светочувствительность повысилась от 16,5 до 40. При изменении содержания азотнокислого серебра в ванне максимальная чувствительность наблюдалась при содержании 1%-ного раствора азотнокислого серебра 1,5 мл в 100 мл ванны. Следует отметить также, что если в предыдущих опытах при повышении содержания аммиака в растворе рост вуали был весьма значителен, то при повышении содержания азотнокислого серебра роста вуали, напротив, вовсе не наблюдалось.

Результаты опыта не дают возможности установить, будет ли в присутствии серебра концентрация аммиака в 1 мл в 100 мл ванны оптимальной. В дальнейшем были поставлены опыты с изменением содержания аммиака при постоянной концентрации азотнокислого серебра в ванне, равной 1 мл в 100 мл ванны (рис. 3).

Одновременно проверялась стабильность гиперсенсibilизированных слоев, хранившихся 7 дней в комнатных условиях.

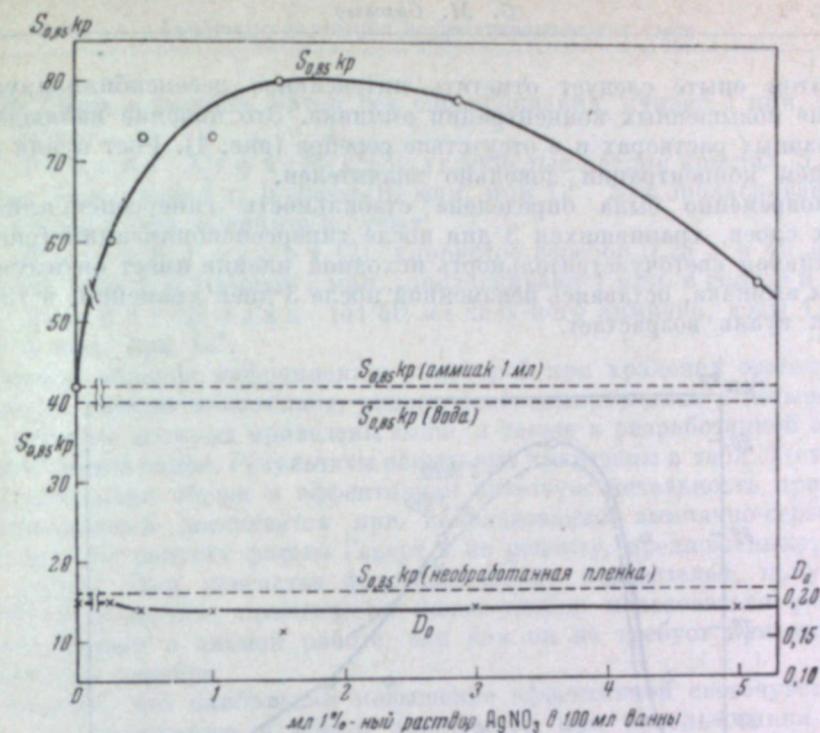


Рис. 2. Зависимость светочувствительности и вуали контрольных и гиперсенсibilизированных инфракрасных пленок от содержания 1%-ного раствора азотнокислого серебра (в мл) в гиперсенсibilизирующей ванне.

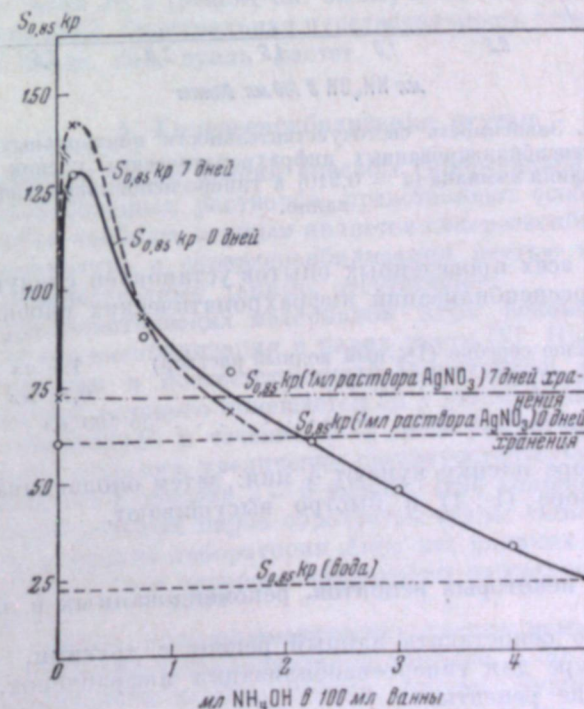


Рис. 3. Зависимость светочувствительности контрольных и гиперсенсibilизированных инфракрасных пленок от содержания аммиака ($d = 0,910$) в гиперсенсibilизирующей ванне.

В этом опыте следует отметить интенсивное десенсибилизирующее действие повышенных концентраций аммиака. Это явление наблюдалось в аммиачных растворах и в отсутствие серебра (рис. 1). Рост вуали с повышением концентрации довольно значителен.

Одновременно была определена стабильность гиперсенсибилизированных слоев, хранившихся 3 дня после гиперсенсибилизации (рис. 4). Эффективная светочувствительность исходной пленки имеет оптимум при 0,75 мл аммиака, оставаясь неизменной после 3 дней хранения, в то время как вуаль возрастает.

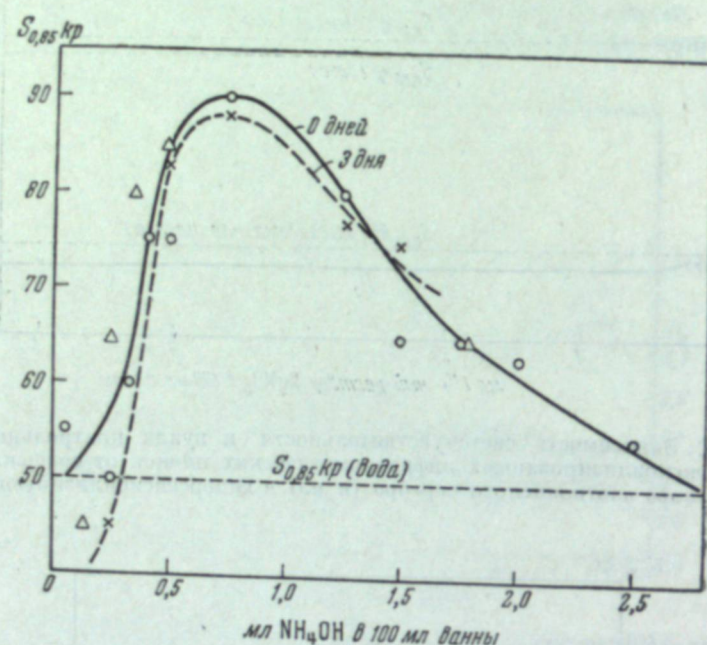


Рис. 4. Зависимость светочувствительности контрольных и гиперсенсибилизированных инфрахроматических пленок от содержания аммиака ($d = 0,910$) в гиперсенсибилизирующей ванне.

В результате всех проведенных опытов установлен следующий рецепт ванны для гиперсенсибилизации инфрахроматических слоев:

Азотнокислое серебро (1%-ный водный раствор)	1,5 мл
Аммиак ($d=0,910$)	0,75 мл
Вода	до 100 мл

В этом растворе пленку купают 4 мин., затем ополаскивают в водно-спиртовом растворе (1 : 1) и быстро высушивают.

3. Испытание некоторых рецептов, рекомендованных в литературе

Целесообразно сопоставить данный рецепт с другими, рекомендуемыми в литературе для гиперсенсибилизации инфрапленок. Были проверены следующие рецепты:

1. Рецепт Агфа № 1 [2]: хлористый натрий 0,5 г, бура 2 г, вода 1 л; температура раствора 12°. Купают повторно в двух свежих ван-

нах по 2 мин. в каждой. Затем, без ополаскивания, купают 1 мин. в спирте и сушат.

2. Рецепт Агфа № 2 [3]: углекислый натрий кристал. 5 г, 25% аммиак 5 мл, вода 1 л. Купают 10 мин. при 12°. Без ополаскивания водой купают 1 мин. в спирте и сушат.

3. Рецепт Геверт [2]: хлористое серебро 0,25 г и 40 мл 25% аммиака, вода 1 л. Купают 2 мин., ополаскивают 1 мин. в спирте и сушат.

4. Рецепт Кодак [4]: 40 мл 25%-ного аммиака, воды 1 л. Купают 4 мин. при 12°.

Четыре образца инфрапленки, у которой при хранении светочувствительность сильно понизилась, гиперсенсибилизировались в четырех ваннах, рецепты которых приведены выше, а также в разработанной аммиачно-серебряной ванне. Результаты испытаний приведены в табл. 1 (стр. 206).

Наибольшая общая и эффективная светочувствительность при гиперсенсибилизации достигается при использовании аммиачно-серебряных растворов по рецепту фирмы Геверт и по рецепту, предложенному в данной работе. При равенстве фотографических показателей, полученных по обоим рецептам, практически более удобно пользоваться рецептом, разработанным в данной работе, так как он не требует приготовления галогенного серебра.

Отметим, что наибольшее повышение эффективной светочувствительности по отношению к общей достигается при использовании только серебряно-аммиачных растворов.

Известно, что присутствие серебра в гиперсенсибилизированном растворе ухудшает сохраняемость фотографических слоев, поэтому отдельный опыт был проведен по гиперсенсибилизации слоев в содово-аммиачном растворе Агфа № 2 (рецепт см. выше) и их последующему хранению (см. табл. 2 стр. 206). Спектральная чувствительность остается практически неизменной, тогда как вуаль растет.

4. Гиперсенсибилизация ртутью

С практической точки зрения способы гиперсенсибилизации, не связанные с использованием растворов, представляют особый интерес. Среди этих способов наиболее важным является гиперсенсибилизация ртутью. Однако в литературе о гиперсенсибилизации ртутью инфрахроматических слоев количественные данные отсутствуют.

Для инфрахроматических материалов Агфа рекомендуется следующий прием гиперсенсибилизации в парах ртути [5]. Пленка в бумажной упаковке вносится в соответствующий герметичный сосуд, например, эксикатор, на дне которого помещается 50 г ртути, и выдерживается при комнатной температуре в течение 2—3 дней. Достигаемое в результате подобного выдерживания увеличение светочувствительности бывает различным и исчезает в течение 2—6 недель. При слишком продолжительном воздействии ртутных паров образуется вуаль. Однако ни в проспектах Агфа, ни в статьях лаборатории Агфа нет никаких данных о результатах, достигаемых при гиперсенсибилизации инфрахроматических слоев в парах ртути.

В наших опытах инфрахроматические пленки помещались в эксикатор, на дне которого устанавливалась чашечка с 50 г ртути. Образцы пленок, завернутых в черную бумагу, спустя нужное время — через 1,3 и 5 дней и т. д. — вводились в эксикатор и, по завершению всего времени выдерживания, все образцы вынимались одновременно из эксикатора, экспонировались и проявлялись в равных условиях.

Таблица 1

Сравнение различных рецептов ванн для гиперсенситивизации. Пленка инфракрасная

Срок хранения	Условия обработки пленки	S_i общ	S_i кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0
						без фильтра	под красным светом-фильтром	
1 день	Контрольная (не обработанная) пленка — тотчас же после изготовления (после полива)	512	245	250	127	3,5	3,7	0,20
6 мес.	Та же пленка в конце хранения	310	135	115	55	2,07	2,60	0,19
6 мес.	Гиперсенситивизация: рецепт Агфа № 1 . .	950	465	275	145	2,30	2,48	0,27
6 мес.	« Агфа № 2 . .	975	440	255	121	1,91	2,12	0,31
6 мес.	« Геверт	1000	550	305	183	2,19	2,46	0,25
6 мес.	« Кодак	1125	500	230	125	1,74	2,12	0,32
6 мес.	предлагаемый рецепт (аммиак + азотнокислое серебро)	1155	530	300	180	1,98	2,37	0,26

Таблица 2

Влияние времени хранения пленок после гиперсенситивизации на сенситометрические показатели

Время после гиперсенситивизации, дни	Состав гиперсенситивизирующей ванны	S_i общ	S_i кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0
						без фильтра	под красным светом-фильтром	
—	Без обработки	180	60	63	25	2,3	2,65	0,18
—	Вода	475	180	145	62	2,35	2,4	0,29
0	Сода + аммиак	725	325	180	98	2,1	2,43	0,34
2	То же	855	365	165	100	2,03	2,45	0,55
9	» »	775	490	175	100	2,1	2,1	0,58

В литературе [6] имеются указания, что в некоторых опытах по гиперсенситивизации парами ртути панхроматических пленок оптимум гиперсенситивизации наблюдался в первые часы выдерживания над парами ртути. Поэтому в начальных опытах инфракрасная пленка выдержива-

Таблица 3

Выдерживание инфракрасной пленки в парах ртути

Время выдерживания пленки в парах ртути, часы	S_i общ	S_i кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ общ	γ кр	D_0
0 (контрольная пленка)	250	125	100	47	2,70	2,40	0,19
0,5	285	125	110	45	2,60	2,50	0,19
1	275	160	120	46	3,0	2,50	0,19
1,5	290	120	110	44	2,59	2,50	0,19
2	310	150	130	54	2,76	2,30	0,19
3	310	135	105	50	2,28	2,50	0,19
4	285	145	111	56	2,70	2,62	0,19
6	280	140	100	47	2,44	2,26	0,19

Таблица 4

Гиперсенситивизация в парах ртути и в аммиачно-серебряной ванне

Способ обработки пленки	Время хранения сутки	S_i общ	S_i кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0
						без фильтра	под красным светом-фильтром	
Необработанная	—	140	45	60	20	2,38	2,53	0,30
Гиперсенситивизация в парах ртути	1	125	47	47	19	2,62	2,77	0,30
То же	2	140	50	53	21	2,40	2,51	0,31
»	4	125	55	55	22	3,0	2,88	0,35
»	7	145	60	52	23	2,79	2,86	0,34
Гиперсенситивизация в аммиачно-серебряном растворе	—	378	165	140	75	2,45	2,90	0,28

лась над ртутью и периодически испытывалась в течение первых 6 час. хранения. В пределах ошибок опыта светочувствительность, гамма и вуаль оставались практически одинаковыми со светочувствительностью, гаммой и вуалью контрольной пленки, не подвергавшейся действию ртути (табл. 3).

Следующий опыт был проведен для пленок при выдерживании их над парами ртути в течение 7 суток (табл. 4). И в этом случае эффективная светочувствительность пленок, контраст и вуаль фактически остались неизменными.

Был проведен опыт с увеличением срока выдерживания пленок до 23 дней (табл. 5), в результате наблюдалось не повышение, а понижение

Таблица 5

Гиперсенсibilизация в парах ртути

Способ обработки пленки	Время хранения, дни	S_i общ	S_i кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0
						без фильтра	под красным светом-фильтром	
Без обработки	—	400	160	60	25	1,3	1,24	0,18
В парах ртути	7	400	150	57	23	1,42	1,38	0,29
То же	23	200	85	40	16	1,5	1,4	0,21

Таблица 6

Гиперсенсibilизация в парах ртути при 30 и 45°

Способ обработки пленки	Температура, °C	Время хранения, дни	S_i общ	S_i кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0
							без фильтра	под красным светом-фильтром	
Без обработки	18	—	200	78	70	28	2,96	3,14	0,50
В парах ртути	30	—	255	100	80	35	2,73	2,83	0,47
То же	30	6	700	200	65	25	1,90	2,19	1,17
»	30	23	2000	450	30	10	1,26	1,42	1,50
»	45	1	425	285	93	34	2,55	1,93	0,85
»	45	3	—	—	—	—	—	—	1,25

светочувствительности; для одного образца пленки (№ 3) наблюдался, кроме того, рост вуали.

Отдельный опыт был поставлен с гиперсенсibilизацией ртутью при повышенных температурах: 30 и 45° (табл. 6). Выдерживание пленки до 23 дней при 30° привело к некоторому снижению эффективной светочувствительности и очень интенсивному росту вуали. Выдерживание инфрапленок над ртутью при 45° в течение 3 дней также привело к росту вуали.

Интересно было проверить, будет ли отличным эффект гиперсенсibilизации ртутью свежей, только что политой пленки и пленки, хранившейся долгое время (6 мес.). Образцы двух подобных пленок выдерживались 1 мес. над парами ртути. Опыт показал, что и в этом случае хранение пленок над ртутью не привело к повышению светочувствительности. Таким образом, гиперсенсibilизация использованных в наших опытах инфрапленок парами ртути не дала никаких положительных результатов.

Выводы

1. Разработан следующий рецепт для гиперсенсibilизации инфрахроматических светочувствительных слоев:

Азотнокислосое серебро, 1%-ный раствор . 1,5 мл
 Аммиак ($d = 0,910$) 0,75 мл
 Вода до 100 мл

Пластины или пленки обрабатывают в этой ванне 4 мин., ополаскивают в дистиллированной воде 5 сек., купают в водно-спиртовой (1 : 1) ванне 10 сек. и быстро высушивают.

2. Проведено испытание некоторых рецептов, опубликованных в литературе. Наилучшие результаты показал рецепт фирмы Геверт, но при равенстве фотографических показателей с нашим рецептом он практически менее удобен.

3. Опыты гиперсенсibilизации инфрахроматических слоев в парах ртути не показали никакого или показали ничтожно малое действие на фотографические свойства.

* * *

Автор приносит благодарность Н. М. Парфеновой за ряд ценных советов, данных при выполнении работы, и З. В. Кнаппе за проведение опытов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Гороховский, С. С. Гилев. Свойства фотографических материалов на прозрачной подложке (сенситометрический справочник). Гостехиздат, 1955.
2. O. Hellwig. Die Infrarot-Fotografie. 2 Aufl. W. Knapp., Halle, 1937.
3. H. K. Weichmann. Veröff. Agfa, 1935, 4, 83.
4. W. Clark. Photography by Infrared. Longman. 2 Ed. London — N. Y., 1946.
5. A. Nurnberg. Infrarot-Fotografie. W. Knapp, Halle, 1956.
6. S. Sheppard, W. Wanselow, H. Quirk. J. Franklin Inst., 1945, 240, 439.

С. М. СОЛОВЬЕВ, Н. М. ПАРФЕНОВА

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ
ГИПЕРСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ИНФРАХРОМАТИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК

ВВЕДЕНИЕ

Для многих сортов инфрахроматических пленок, в частности для тех, которые сенсibilизированы к далеким областям инфракрасного спектра, существенным затруднением к их использованию является весьма малая эффективная светочувствительность. Поэтому подобные пленки применяют весьма часто после дополнительной обработки, используя те или иные способы гиперсенсibilизации.

Недостатком гиперсенсibilизированных пленок вообще и инфрахроматических пленок в особенности является, как известно, их низкая стабильность, требующая, как правило, почти немедленного использования их после гиперсенсibilизации. Поэтому разработка способов повышения стабильности гиперсенсibilизированных пленок имеет весьма важное практическое значение.

Явление гиперсенсibilизации объясняют обычно тем, что в результате обработки светочувствительного слоя водой или аммиаком из слоя удаляются растворимые бромиды и, тем самым, повышается концентрация ионов серебра [1]. В ряде рецептов для повышения светочувствительности ионы серебра специально вводятся в гиперсенсibilизирующую ванну, путем добавления к ней AgNO_3 , AgCl , Ag_2WO_4 и т. п. Есть основание предполагать также, что инфрахроматические красители — сенсibilизаторы, присутствующие в эмульсионном слое, образуют с ионами серебра неустойчивые соединения, легко разлагаемые с выделением металлического серебра, что оказывает влияние на вуалирование фотографического слоя [2].

Исходя из этого стабилизация гиперсенсibilизированных слоев должна заключаться в такого рода регулировании избыточного содержания ионов серебра в эмульсии (путем частичного их связывания), которое по возможности меньше ограничивало бы уровень достигнутой светочувствительности и, вместе с тем, препятствовало бы росту вуали.

Понижение концентрации ионов серебра в эмульсии проще всего может быть достигнуто введением в эмульсию растворимого бромида, который, как известно, является обычным стабилизатором и при синтезе фотографических эмульсий. Этот прием был разработан Шмишеком [3], показавшим, что обработка гиперсенсibilизированных слоев в растворах галонидных солей действительно приводит к их стабилизации. Ценность этого метода оказывается, однако, весьма сомнительной из-за того, что стабилизация происходит за счет светочувствительности, причем наблюдает-

ся большее уменьшение светочувствительности к длинноволновым лучам спектра, чем к коротковолновым.

Другим методом стабилизации может служить способ хранения слоев при низких температурах. Кэрролл и Гоббард [4], а затем и ряд других авторов предлагают хранить подобные пленки на холоду около 0° .

Бирр [4] в своих многочисленных исследованиях показал наличие стабилизирующих свойств у большого числа производных триазаиндолизинов. Для испытаний было использовано одно из них, а именно, 5-метил-7-окси-2,3,4-триазаиндолицин, который в дальнейшем для краткости будет называться стабилизатором.

Это вещество, по данным опытов Бирра [4], а также Б. Г. Варшавер [5], образует соединения с ионами серебра с малым произведением растворимости, вследствие чего можно предположить, что оно окажет стабилизирующее действие также и по отношению к гиперсенсibilизированным слоям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования применялись опытные инфрахроматические пленки, сенсibilизированные к зоне с максимумом при 760 мкм. Испытания проводились на сенситометре X и Д при цветовой температуре 2360°K , под красным светофильтром НОА-17 и без светофильтра; проявление — в энергичном метологидрохиноновом проявителе (АСП-1) в течение 8 мин. Светочувствительность общая и под красным светофильтром эффективно определялась по критерию $D = D_0 + 0,85$ и по точке инерции. В дальнейшем используются следующие обозначения: светочувствительность общая по критерию $D = D_0 + 0,85$ и по точке инерции, соответственно $S_{0,85}$ общ. и S_i общ. светочувствительность под красным светофильтром (эффективная), — соответственно $S_{0,85}$ кр и S_i кр.

Во всех опытах применялась гиперсенсibilизирующая ванна следующего состава:

Азотнокислое серебро (1%-ный раствор)	1,5 мл
Аммиак (25%-ный раствор)	0,75 мл
Вода	до 100 мл

Пленки выдерживались в этом растворе 4 мин., затем ополаскивались в воде, в 70%-ном спирте и быстро сушились под вентилятором.

Первоначально были поставлены опыты с введением стабилизаторов непосредственно в гиперсенсibilизирующую ванну. Стабилизатор в этих условиях практически не оказывал влияния на светочувствительность, вместе с тем он отчетливо снижал конечную вуаль эмульсии (особенно после хранения в течение двух недель), но одновременно вызывал помутнение раствора и коагуляцию осадка.

Было целесообразным испытать действие стабилизатора при введении его в отдельную (промежуточную) ванну. В этом случае пленка сначала обрабатывалась в гиперсенсibilизирующей ванне 4 мин., затем ополаскивалась в воде 1 мин. и обрабатывалась 3 мин. в ванне, содержащей различное количество 1%-ного раствора стабилизатора.

Для сравнения были сделаны также параллельные опыты с введением стабилизатора непосредственно в гиперсенсibilизирующую ванну.

В обоих вариантах испытания стабилизатор не оказал практически никакого влияния на светочувствительность, но весьма эффективно действовал на вуаль. Особенно значительное снижение вуали наблюдалось при

введении стабилизатора в промежуточную ванну. Так, например, спустя 14 дней хранения, вуаль D_0 у контрольной пленки достигла 1,44, в то время как вуаль у пленок, обработанных в гиперсенсibilизирующей ванне, содержащей 1 мл стабилизатора, уменьшилась до 0,80, а вуаль пленок, обработанных в промежуточной ванне со стабилизатором, была равна 0,48.

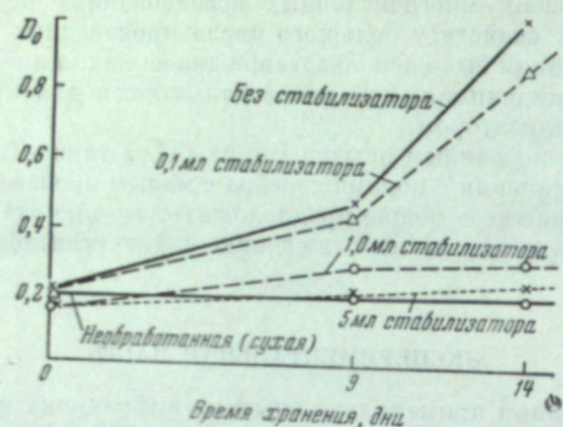


Рис. 1. Зависимость вуали гиперсенсibilизированных пленок при их хранении от концентрации стабилизатора в промежуточной ванне.

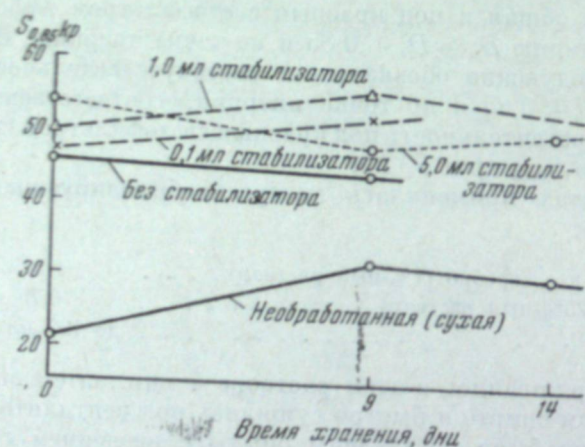


Рис. 2. Зависимость эффективной светочувствительности гиперсенсibilизированных пленок при их хранении от концентрации стабилизатора в промежуточной ванне.

Этот опыт подтвердил благоприятное действие стабилизатора на снижение вуали гиперсенсibilизированных пленок при хранении и в то же время показал преимущество использования промежуточной ванны по сравнению с методом введения стабилизатора в гиперсенсibilизирующую ванну.

В следующих опытах было определено действие различных, в частности более высоких, концентраций стабилизатора (см. рис. 1 и 2). Рис. 1 показывает, что снижение вуали увеличивается с повышением концентрации стабилизатора, причем при 0,05%-ном растворе стабилизатора в ванне вуаль гиперсенсibilизированных пленок в течение двух недель хранения остается практически на том же уровне, что и вуаль у необработанных пленок.

ной пленки. Эффективная чувствительность после обработки не только не понизилась, но даже несколько повысилась по сравнению с чувствительностью гиперсенсibilизированной пленки, обработанной в гиперсенсibilизирующей ванне без стабилизатора (рис. 2).

На основании этих данных было поставлено испытание с пленками, которые выдерживались в ваннах, содержащих 0,05% стабилизатора и хранившиеся значительно большее время.

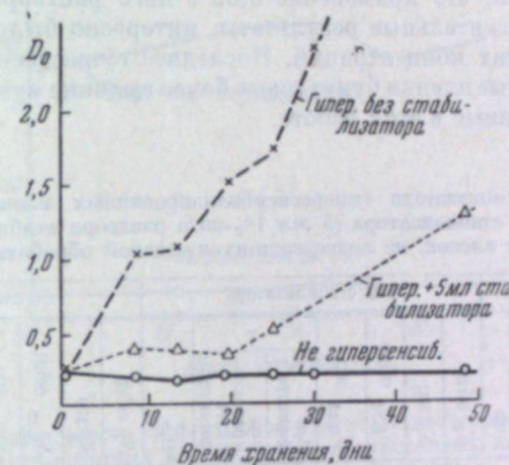


Рис. 3. Зависимость вуали негиперсенсibilизированных пленок и гиперсенсibilизированных пленок (при 5 мл стабилизатора) от времени хранения.

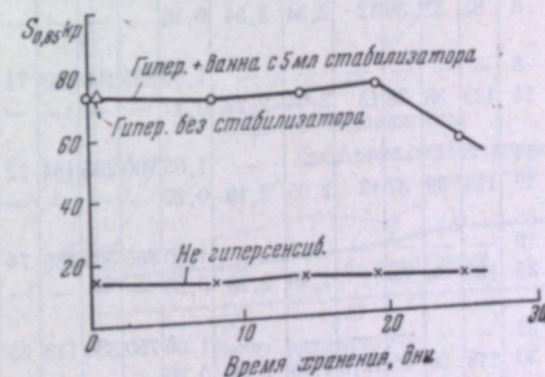


Рис. 4. Зависимость эффективной светочувствительности негиперсенсibilизированных и гиперсенсibilизированных пленок (при 8 мл стабилизатора) от времени хранения.

С этой целью инфрахроматическая пленка обрабатывалась в стандартной гиперсенсibilизирующей ванне, а затем купалась в водном 0,05%-ном растворе стабилизатора. Обработанная таким образом пленка хранилась в течение 48 дней. Результаты опыта при периодическом испытывании пленки, не обработанной в растворах стабилизатора, растут очень быстро (рис. 3), вследствие чего пленка становится непригодной к использованию уже спустя несколько дней после гиперсенсibilизации. В то же время вуаль гиперсенсibilизированной пленки,

обработанной в растворах стабилизатора, почти не изменяется в течение 20 дней и лишь при дальнейшем хранении от 20 до 48 дней наблюдается медленный рост вуали. Эффективная чувствительность пленки, значительно возросшая после гиперсенситализации (от 14 до 74, т. е. в 5 раз), осталась совершенно неизменной в течение 20 дней хранения. После этого срока наблюдалось падение чувствительности, связанное с ростом вуали (рис. 4).

Несмотря на то, что применение 0,05%-ного раствора стабилизатора в ванне дало положительные результаты, интересно было проверить действие более высоких концентраций. Последнее существенно для тех случаев, когда исходные пленки будут иметь более высокие вуалирующие свойства, чем примененные в этой работе.

Таблица 1

Сенситометрические показатели гиперсенситализированных пленок, обработанных в растворах стабилизатора (5 мл 1%-ного раствора стабилизатора, воды до 100 мл) и пленок, не подвергавшихся никакой обработке (контрольные)

Способ обработки пленки	Срок хранения, дни	Без стабилизатора							Со стабилизатором						
		S_i общ		S_i кр		$S_{0,85}$ общ		D_0	S_i общ		S_i кр		$S_{0,85}$ общ		D_0
		S_i общ	S_i кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	без фильтра	под красным свето-фильтром		S_i общ	S_i кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	без фильтра	под красным свето-фильтром	
Без обработки	1	135	50	43	14,1	2,22	2,03	0,24	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситализация	1	425	250	131	74	2,22	2,05	0,21	538	260	150	73	2,04	2,06	0,25
Без обработки	8	85	32	30	12	2,34	2,54	0,20	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситализация	8	—	—	—	—	—	—	1,00	695	290	153	71	1,95	2,11	0,40
Без обработки	14	125	38	38	13	2,04	2,27	0,17	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситализация	14	—	—	—	—	—	—	1,03	700	295	154	72	2,04	2,14	0,38
Без обработки	19	123	39	37	13	2,05	2,19	0,20	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситализация	19	—	—	—	—	—	—	1,50	865	365	155	74	1,70	1,78	0,34
Без обработки	25	125	34	38	11	1,99	2,28	0,20	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситализация	25	—	—	—	—	—	—	1,66	750	380	118	55	1,74	1,60	0,51
Без обработки	30	118	36	35	12,5	1,99	2,09	0,20	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситализация	30	—	—	—	—	—	—	2,41	—	—	—	—	—	—	0,69
Без обработки	48	109	33	30	11,0	2,0	1,99	0,21	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситализация	48	—	—	—	—	—	—	2,10	—	—	—	—	—	—	1,30

Были поставлены опыты с введением в промежуточную ванну 0,08%-, 0,12%- и 0,16%-ного раствора стабилизатора. Результаты опыта с введением 0,8%-ного раствора приведены в табл. 2 и на рис. 5 и 6. В этом случае обработка в растворах стабилизатора также не повлияла на эффективную светочувствительность гиперсенситализированной пленки (рис. 5). Тормозящее действие на вуаль проявлялось особенно отчетливо до 22 дней хранения, после чего рост ее стал значительным.

Аналогичный опыт с 0,12%-ным раствором стабилизатора в гиперсенситализирующей ванне (табл. 3 и рис. 7) показывает, что вуаль в течение 24 дней хранения практически равна вуали не гиперсенситализированной пленки, однако при столь высокой концентрации стабилизатора наблюдается уже некоторое падение эффективной светочувствительности со вре-

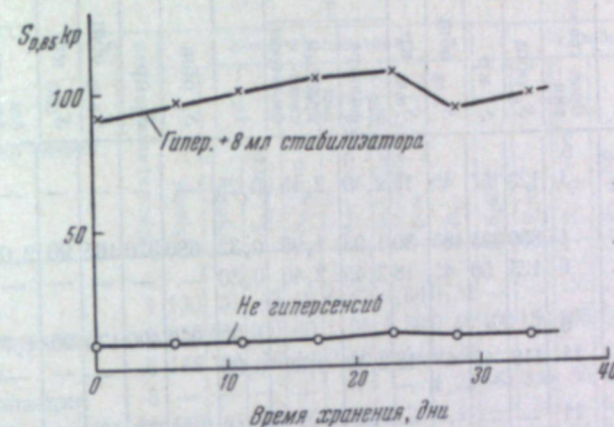


Рис. 5. Зависимость эффективной светочувствительности негиперсенситализированных и гиперсенситализированных пленок от времени хранения (при 8 мл стабилизатора).

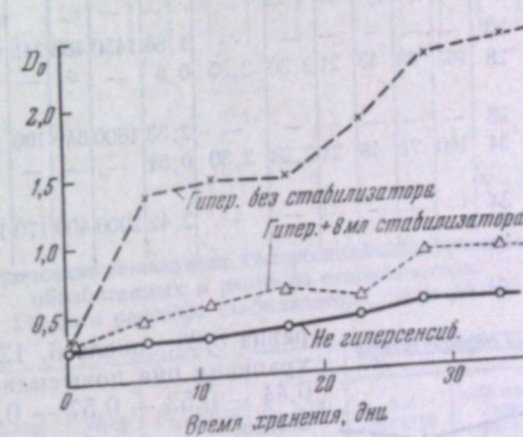


Рис. 6. Зависимость вуали гиперсенситализированных пленок от времени хранения.

менем хранения. При использовании 0,16%-ного раствора стабилизатора мы имеем практически те же результаты, что и при 0,12%-ном растворе стабилизатора.

Благоприятные результаты, полученные в предыдущих опытах, делали рациональным повторение их при использовании спектра. При хранении подобных пленок после их гиперсенситализации и обработки в растворах стабилизатора наблюдалось небольшое снижение светочувствительности, однако вуаль этих пленок показывает все же значительный рост. Так, например, исходная вуаль гиперсенситализированной пленки была

значения молекулярного веса значение упругости резко падает и приближается к нулю. Как следует из обзорной статьи Уорда [25], при значениях молекулярного веса выше критического значения упругость начинает понижаться. Это явление, естественно, связано с изменением длины цепи молекулы желатины и соответственно с числом участков цепи, при помощи которых возникают межмолекулярные связи. Так, например, Ферри [68] считает, что при застудивании нормальной желатины с молекулярным весом 80 000 имеется 6—10 таких участков, которые образуют межмолекулярные связи; при длине цепи, соответствующей молекулярному весу 20 000, число этих связей уменьшается до двух и желатина уже не переходит в упругие гели.

В настоящем кратком обзоре рассмотрены некоторые наиболее существенные работы в области исследования строения желатины, позволяющие составить достаточно определенные представления по этому вопросу и использовать их в фотохимической технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнулянд, Е. Л. Первова. Успехи химии, 1955, 24, 64.
2. В. Н. Орехович. Сб.: Белки в промышленности и сельском хозяйстве. М., Изд-во АН СССР, 1952.
3. А. Н. Данилевский. Физиологический сборник, т. 2. Харьков, 1891.
4. R. V. Corey, J. Donahue. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2899.
5. W. L. Brady, J. C. Kendrew, M. F. Perutz. Proc. Roy. Soc., 1950, A203, 321.
6. Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков. Биохимия, 1924, 136, 24.
7. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. М., Госхимиздат, 1954.
8. Л. И. Акимов. Успехи химии, 1950, 19, 697.
9. Н. И. Гаврилов, Н. Д. Зелинский. Вестник МГУ 1947, № 7, 14.
10. Н. И. Гаврилов, А. В. Коперина. ЖОХ, 1947, 17, 335, 2101.
11. Л. И. Акимов, Н. И. Гаврилов, Н. Д. Зелинский. ЖОХ, 1948, 18, 1940.
12. С. Е. Бреслер. Успехи соврем. биологии, 1950, 20, 30.
13. С. Е. Бреслер, Д. Л. Талмуд. Успехи соврем. биологии, 1954, 27, 209.
14. A. Fodor, L. Skun. Biochem. Z., 1930, 228, 315; 1932, 245, 350; 1952, 262, 69.
15. D. Wrinch. Proc. Roy. Soc., 1937, A161, 505.
16. В. С. Садиков. Курс биологической химии. М., Сельхозгиз, 1955, стр. 454.
17. Д. Л. Талмуд. Строение белка. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
18. P. Jordan. Eiweiss Molekule. Stuttgart, 1956.
19. G. R. Tristram. The Proteins. Acad. Press. Ins., N. Y., 1953, p. 221 (русск. перев.: Белки. М., ИЛ, 1957).
20. M. Bergmann, C. Niemann. J. Biol. Chem., 1936, 115, 77; 1937, 118, 301.
21. A. G. Ogston. Trans. Faraday Soc., 1945, 39, 151; 1945, 41, 670.
22. W. Astbury. J. Soc. Leather Trades Chemists, 1940, 24, 69.
23. A. C. Chibnall. Proc. Roy. Soc., 1942, B191, 136.
24. M. F. Perutz. Research, 1949, 2, 53.
25. A. G. Word. J. Phot. Sci., 1955, 3, № 2.
26. A. W. Kenchington, A. G. Word. Biochem. J., 1954, 58, 202.
27. H. Fraenkel-Conrad, H. S. Olcott. J. Biol. Chem., 1954, 161, 259.
28. P. Graber, J. Morel. Bull. Soc. chim. biol., 1950, 32, 643.
29. W. L. Hughes, H. A. Saroff, A. L. Carmey. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2476.
30. R. W. Green, K. P. Ange, L. C. Lam. Biochem. J., 1953, 54, 181.
31. W. A. Schroeder, L. M. Kay, J. Le Gette, J. Honnen, F. C. Green. J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3556.
32. A. H. Gordon, A. J. Martin, L. M. Syng. Biochem. J., 1943, 37, 92.
33. W. Grassmann, K. Riederer. Biochem. Z., 1936, 284, 177.
34. J. H. Bowes, J. A. Moss. Nature, 1951, 168, 514.

35. A. Courts. Nature, 1953, 171, 1099.
36. J. Pouradier, A. M. Venet. J. chim. phys., 1950, 47, 11.
37. H. S. Olcott, J. Morel. Bull. Soc. chim. biol., 1950, 32, 643.
38. В. А. Пчелин. Поверхностно-активные свойства белковых веществ. М., Гизлегпром, 1951.
39. W. Grassmann, G. Ward. Hoppe. Z., 1954, 229, 24.
40. H. Baedtker, P. Doty. J. Phys. Chem., 1954, 58, 958.
41. J. W. Williams, W. M. Saunders, J. S. Cicirelli. J. Phys. Chem., 1954, 58, 774.
42. Б. В. Дерягин, С. М. Леви, В. С. Кольцов. ДАН СССР, 1951, 79, 283.
43. Р. А. Черняк, А. Г. Пасмынский. Коллоидный журнал, 1948, 10, 245; 1952, 14, 204.
44. П. И. Зубов, З. М. Журкина, В. А. Каргин. ДАН СССР, 1954, 67, 659.
45. J. D. Ferry. Advances Protein Chem., 1948, 4.
46. E. V. Guinlock, P. J. Flory, H. A. Scheraga. J. Polymer. Sci., 1955, 16, 383.
47. D. J. Lloyd. Biochem. J., 1920, 14, 166.
48. Van-Slyke. J. Biol. Chem., 1912, 10, 15.
49. А. Г. Пасмынский, Ф. И. Гатовский. ЖФХ, 1947, 20, 714.
50. G. Guastalla. Thex. Montpellier, 1945.
51. J. Pouradier, M. Abribat. J. chim. phys., 1946, 43, 183.
52. Nortrop, Kunitz. J. Gen. physiol., 1920, 10, 161.
53. С. М. Липатов. Проблемы учения о лиофильных коллоидах. Минск. Изд-во АН БССР, 1941. С. М. Липатов, Н. И. Путилова. Koll. Z., 1935, 71, 84; Н. И. Путилова. Коллоидный журнал, 1935, 1, 1.
54. J. Pouradier, A. M. Venet. J. chim. phys., 1952, 49, 85.
55. H. G. Pankhurst, R. C. Smith. Trans. Faraday Soc., 1947, 44, 6.
56. G. Stainsby. Discussion of the Faraday Soc.—Coagulation and Flocculation, 1954, 288.
57. G. Scatchard, J. L. Oncly, J. W. Williams, E. A. Brown. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 19, 80.
58. J. Pouradier, A. M. Venet. J. Chim. phys., 1950, 47, 391.
59. M. Abribat, J. Pouradier. Compt. rend., 1948, 227, 1101.
60. M. L. Huggins. J. Acad. Sci., 1942, 43, 1.
61. M. L. Huggins. J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 1712; Chem. Rev., 1948, 32, 195.
62. Р. К. Штаудингер. Высокомолекулярные соединения. М.—Л., Гос. науч.-техн. изд., 1935.
63. G. V. Schulz. Z. phys. Chem., A, 1937, 179, 321.
64. J. D. Ferry. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2244.
65. G. Stainsby, P. R. Saunders, A. G. Word. J. Polymer. Sci., 1954, 12, 325.
66. G. Stainsby. Nature, 1952, 169, 662.
67. P. R. Taunders, A. G. Ward. Proc. Internat. Conf. Reologi, 1951.
68. J. D. Ferry. Advances Protein Chem., 1948, 4, 1.

Таблица 2

Сенситометрические показатели гиперсенситизированных пленок, обработанных в растворах стабилизатора: 8 мл 1%-ного раствора стабилизатора, воды до 100 мл и пленок, не подвергавшихся никакой обработке (контрольные)

Способ обработки пленки	Срок хранения, дни	Без стабилизатора							Со стабилизатором						
		S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0	S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0
						без фильтра	под красным светом-фильтром						без фильтра	под красным светом-фильтром	
Без обработки	1	123	55	45	19	2,49	2,45	0,25	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	1	850	325	185	80	1,93	1,96	0,32	680	320	165	90	2,0	2,20	0,32
Без обработки	6	123	50	45	18	2,45	2,40	0,30	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	6	—	—	—	—	—	—	1,37	950	490	170	95	1,77	1,99	0,47
Без обработки	11	119	48	43	18	2,42	2,39	0,30	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	11	—	—	—	—	—	—	1,46	1300	625	180	100	1,77	1,84	0,57
Без обработки	17	125	49	41	19	2,40	2,42	0,34	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	17	—	—	—	—	—	—	1,46	950	430	225	105	2,40	2,50	0,65
Без обработки	23	140	65	50	23	2,48	2,8	0,40	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	23	—	—	—	—	—	—	1,86	1450	488	215	108	1,77	2,10	0,57
Без обработки	28	165	83	43	21	2,30	2,35	0,5	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	28	—	—	—	—	—	—	2,33	1600	640	190	95	1,88	2,10	0,87
Без обработки	34	140	72	46	21	2,23	2,30	0,51	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	34	—	—	—	—	—	—	2,42	2000	400	170	100	1,70	2,80	0,89



равна 0,23; после 6, 12, 18 и 25 дней хранения она повысилась до величин 0,44 — 0,53 — 0,57 — 0,87 соответственно.

Нужно думать, что для пленок последнего типа необходимо применять более высокие концентрации стабилизатора. Подобный опыт, с использованием промежуточной ванны не 0,05 %, а 0,08 %-ного раствора стабилизатора, был поставлен с той же пленкой при месячном сроке хранения.

Рис. 7. Зависимость светочувствительности и вуали гиперсенситизированных пленок от времени хранения (при 12 мл раствора стабилизатора).

Таблица 3

Сенситометрические показатели гиперсенситизированных пленок, обработанных в растворах стабилизатора: 12 мл 1%-ного раствора стабилизатора, воды до 100 мл и пленок, не подвергавшихся никакой обработке (контрольные)

Способ обработки пленки	Срок хранения, дни	Без стабилизатора							Со стабилизатором						
		S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0	S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0
						без фильтра	под красным светом-фильтром						без фильтра	под красным светом-фильтром	
Без обработки	1	130	51	43	18	2,52	2,68	0,32	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	1	650	400	120	60	1,96	1,80	0,40	400	180	105	54	2,17	2,45	0,37
Без обработки	6	148	60	46	19	2,40	2,54	0,38	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	6	—	—	—	—	—	—	1,25	385	200	85	60	2,30	2,44	0,5
Без обработки	11	170	65	47	16	2,25	2,26	0,4	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	11	—	—	—	—	—	—	1,30	373	190	95	43	2,29	2,10	0,44
Без обработки	20	125	55	30	16	2,08	2,20	0,34	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	20	—	—	—	—	—	—	1,27	350	141	75	34	1,90	2,03	0,35
Без обработки	25	109	44	35	16	2,45	2,52	0,26	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	25	—	—	—	—	—	—	1,55	475	185	90	39	1,76	1,99	0,42

Таблица 4

Сенситометрические показатели гиперсенситизированных пленок, обработанных в растворе стабилизатора: 8 мл 1%-ного раствора стабилизатора, воды до 100 мл

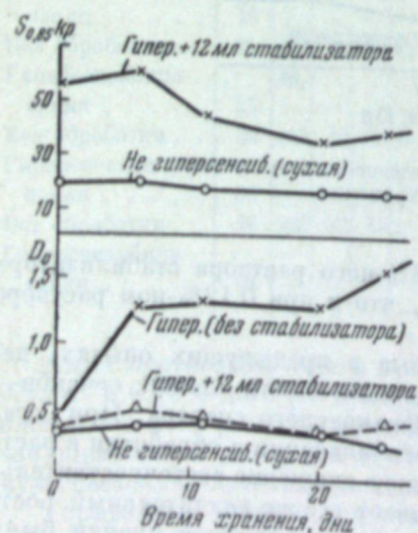
Срок хранения, дни	S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_0
					без фильтра	под красным светом-фильтром	
1	133	38	42	13,7	2,30	2,29	0,25
5	130	32	37	14	2,54	2,54	0,45
12	143	44	36	6,0	2,15	2,00	0,41
16	103	39	29	9	2,35	2,10	0,43
23	205	55	48	15	1,85	1,90	0,43
27	250	80	55	18	2,25	0,30	0,46

Результаты опыта приведены на рис. 8 и в табл. 4. На рис. 8 даны значения вуали, показывающие, что в этом случае процесс гиперсенситизации пленок спустя 5 дней хранения вуаль с 0,21 до 0,45, но при дальнейшем хранении с 5 дней до 1 месяца вуаль уже не повышалась.

Таблица 2

Сенситометрические показатели гиперсенситизированных пленок, обработанных в растворах стабилизатора: 8 мл 1%-ного раствора стабилизатора, воды до 100 мл и пленок, не подвергавшихся никакой обработке (контрольные)

Способ обработки пленки	Срок хранения, дни	Без стабилизатора							Со стабилизатором						
		S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_8	S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_8
						без фильтра	под красным светом-фильтром						без фильтра	под красным светом-фильтром	
Без обработки . . .	1	123	55	45	19	2,49	2,45	0,25	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	1	850	325	185	80	1,93	1,96	0,32	680	320	165	90	2,0	2,20	0,32
Без обработки . . .	6	123	50	45	18	2,45	2,40	0,30	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	6	—	—	—	—	—	—	1,37	950	490	170	95	1,77	1,99	0,47
Без обработки . . .	11	119	48	43	18	2,42	2,39	0,30	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	11	—	—	—	—	—	—	1,46	1300	625	180	100	1,77	1,84	0,57
Без обработки . . .	17	125	49	41	19	2,40	2,42	0,34	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	17	—	—	—	—	—	—	1,46	950	430	225	105	2,40	2,50	0,65
Без обработки . . .	23	140	65	50	23	2,48	2,8	0,40	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	23	—	—	—	—	—	—	1,86	1450	488	215	108	1,77	2,10	0,57
Без обработки . . .	28	165	83	43	21	2,30	2,35	0,5	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	28	—	—	—	—	—	—	2,33	1600	640	190	95	1,88	2,10	0,87
Без обработки . . .	34	140	72	46	21	2,23	2,30	0,51	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	34	—	—	—	—	—	—	2,42	2000	400	170	100	1,70	2,80	0,89



равна 0,23; после 6, 12, 18 и 25 дней хранения она повысилась до величин 0,44 — 0,53 — 0,57 — 0,87 соответственно.

Нужно думать, что для пленок последнего типа необходимо применять более высокие концентрации стабилизатора. Подобный опыт, с использованием промежуточной ванны не 0,05%, а 0,08%-ного раствора стабилизатора, был поставлен с той же пленкой при месячном сроке хранения.

Рис. 7. Зависимость светочувствительности и вуали гиперсенситизированных пленок от времени хранения (при 12 мл раствора стабилизатора).

Таблица 3

Сенситометрические показатели гиперсенситизированных пленок, обработанных в растворах стабилизатора: 12 мл 1%-ного раствора стабилизатора, воды до 100 мл и пленок, не подвергавшихся никакой обработке (контрольные)

Способ обработки пленки	Срок хранения, дни	Без стабилизатора							Со стабилизатором						
		S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_8	S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_8
						без фильтра	под красным светом-фильтром						без фильтра	под красным светом-фильтром	
Без обработки	1	130	51	43	18	2,52	2,68	0,32	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	1	650	400	120	60	1,96	1,80	0,40	400	180	105	54	2,17	2,45	0,37
Без обработки	6	148	60	46	19	2,40	2,54	0,38	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	6	—	—	—	—	—	—	1,25	385	200	85	60	2,30	2,44	0,5
Без обработки	11	170	65	47	16	2,25	2,26	0,4	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	11	—	—	—	—	—	—	1,30	373	190	95	43	2,29	2,10	0,44
Без обработки	20	125	55	30	16	2,08	2,20	0,34	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	20	—	—	—	—	—	—	1,27	350	141	75	34	1,90	2,03	0,35
Без обработки	25	109	44	35	16	2,45	2,52	0,26	—	—	—	—	—	—	—
Гиперсенситизация	25	—	—	—	—	—	—	1,55	475	185	90	39	1,76	1,99	0,42

Таблица 4

Сенситометрические показатели гиперсенситизированных пленок, обработанных в растворе стабилизатора: 8 мл 1%-ного раствора стабилизатора, воды до 100 мл

Срок хранения, дни	S_1 общ	S_1 кр	$S_{0,85}$ общ	$S_{0,85}$ кр	γ		D_8
					без фильтра	под красным светом-фильтром	
1	133	38	42	13,7	2,30	2,29	0,25
5	130	32	37	14	2,54	2,54	0,45
12	143	44	36	6,0	2,15	2,00	0,41
16	103	39	29	9	2,35	2,10	0,43
23	205	55	48	15	1,85	1,90	0,43
27	250	80	55	18	2,25	0,30	0,46

Результаты опыта приведены на рис. 8 и в табл. 4. На рис. 8 даны значения вуали, показывающие, что в этом случае процесс гиперсенситизации пленок спустя 5 дней хранения повысил вуаль с 0,21 до 0,45, но при дальнейшем хранении с 5 дней до 1 месяца вуаль уже не повышалась.

В этом опыте, как и во всех предыдущих, обработка в растворе стабилизатора практически не повлияла на спектральную чувствительность гиперсенсibilизированных пленок.

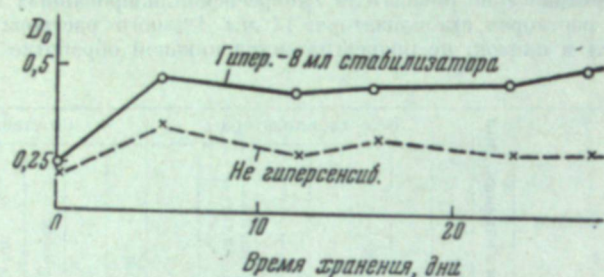


Рис. 8. Зависимость вуали гиперсенсibilизированных пленок от времени хранения (при 8 мл раствора стабилизатора).

Выводы

1. Исследовано влияние 5-метил-7-окси-2,3,4-триазаиндолина на стабильность гиперсенсibilизированных инфрахроматических пленок.

2. У гиперсенсibilизированных пленок, обработанных в растворах стабилизатора в виде промежуточной ванны и последующем хранении этих материалов, наблюдалось практически полное сохранение исходных значений эффективной светочувствительности и весьма умеренный рост вуали до 20—22 дней хранения. При дальнейшем хранении наблюдался постепенный рост вуали и некоторое понижение эффективной светочувствительности.

3. Для повышения стабильных свойств гиперсенсibilизированных инфрахроматических пленок предлагается следующая методика гиперсенсibilизации и стабилизации. Сухая пленка гиперсенсibilизируется 4 мин. в ванне следующего состава:

Азотнокислое серебро (1%-ный раствор) . . .	1,5 мл
Аммиак (25%-ный раствор)	0,75 мл
Вода	до 100 мл

Затем пленка ополаскивается в воде 1 мин. и обрабатывается 4 мин. в ванне следующего состава:

5-Метил-7-окси-2,3,4-триазаиндолин (1%-ный водный раствор)	от 5 до 8 мл
(в зависимости от степени вуалирования пленки)	
Вода	до 1000 мл

После этого пленка ополаскивается в 70%-ном спирте и быстро сушится.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. H. Carroll, D. Hubbard. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1930, 4, 693; 1933, 10, 211.
2. С. В. Натансон. Труды НИКФИ, т. 7, 1944, стр. 41.
3. U. Schmieschek. Jahrb. Deutsch. Versuchs Luftfahrt, 1930, 594, 600; Phot. Ind., 1930, 28, 445, 472.
4. E. J. Birr. Z. wiss. Phot., 1952, 47, 2; 1953, 47, 72; E. J. Birr, W. Walther. Veröff. Agfa, 1954, 8, 23.
5. Б. Г. Варшавер. Диссертация. М., НИКФИ, 1954.

III. ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Ю. И. БУКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕСТНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРОЯВЛЕНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА КАЧЕСТВО КИНОИЗОБРАЖЕНИЙ*

1. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕСТНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРОЯВЛЕНИЯ ПОСРЕДСТВОМ МНОГОКРАТНО ПОВТОРНОГО КОНТРАТИПИРОВАНИЯ

1. Методика исследования

Недостатки фотографического изображения, связанные с местными эффектами проявления, т. е. с взаимным влиянием соседних участков при проявлении, наблюдаются в большей или меньшей степени уже в оригинальном негативном изображении. Сюда относятся зернистость, искажения градации, полосы бромида. Известно, что при многократном повторном контрастировании эти недостатки увеличиваются очень сильно [2]. В связи с этим считалось целесообразным для выяснения сущности местных эффектов проявления и для исследования влияния на них различных факторов использовать метод многократного повторного контрастирования.

Для контрастирования (обычно 10- и или 5-кратного) был выбран кинокадр, удовлетворяющий следующим требованиям: 1) нормальное фотографическое качество изображения; 2) наличие достаточно больших участков, таких, оптическую плотность которых можно промерить на денситометре; 3) наличие достаточно различных оптических плотностей и их пространственных сочетаний в кадре, а также 4) постепенных переходов от больших почернений к меньшим и 5) наличие мелких деталей.

Основное условие контрастирования состояло в поддержании постоянного значения величин двух определенным образом выбранных так называемых ориентировочных оптических плотностей. В качестве таковых выбрали: плотность «черного» объекта, например черного материала костюма актера, и плотность «белого» объекта — белой одежды или же, ввиду того что белый объект довольно часто отсутствует в кадре, — плотность лица актера. Обе ориентировочные плотности отличаются большим постоянством своих значений в кинокадрах.

Для контрастирования применялись пленки отечественного производства: дубль-позитив эм. 605 и дубль-негатив эм. 29. Проявление проводилось в кюветах, при покачивании, при 20°. Промежуточные позитивы

* Реферат диссертации Ю. И. Букина [1], составленный кандидатом технических наук К. И. Мархилевичем.

тивы проявлялись в проявителе НИКФИ (видоизмененном), контратипы в D-76. Ниже приводятся рецепты этих проявителей:

Проявитель НИКФИ видоизмененный	Проявитель D-76
Метол 1 г	Метол 2 г
Гидрохинон 4 г	Гидрохинон 5 г
Сульфит натрия безв. 35 г	Сульфит натрия безв. 100 г
Сода безв. 20 г	Бура 2 г
Бромистый калий 3 г	Вода до 1 л
Вода до 1 л	

2. Результаты опытов

Увеличение зернистости. Увеличение зернистости при контратипировании изучалось с качественной стороны. В 10-ом контратипе зернистость выражена очень резко: изображение состоит из очень крупных «зерен». Было установлено следующее обстоятельство, представляющее интерес для выяснения природы зернистости при контратипировании. Если проследить изменение любых произвольно выбранных «зерен» (например, на лице) начиная от 10-го контратипа к 1-ому контратипу и к негативу, то оказывается, что те образования, которые названы зёрнами, не изменились в размерах, но увеличился только их контраст по отношению к фону. Несмотря на то, что контраст, измеряемый по разности ориентировочных плотностей, поддерживался постоянным, контраст на малых участках (контраст «зерен» с фоном) систематически увеличивался, и в результате этого «зерна», едва заметные на негативе, становятся резко выраженными в контратипах, в особенности в последних. Это увеличение контраста, очевидно, связано с взаимным влиянием малых соседних участков при проявлении, — диффузией малоистощенного проявителя из слабо экспонированного участка и диффузией продуктов процесса проявления — из сильно экспонированного. Эффект повторяется при каждом повторении процесса контратипирования, вследствие чего контраст между зёрнами и фоном сильно возрастает.

Измерить размеры «зерен» трудно ввиду неопределенности их формы и границ, несколько проще измерить расстояние между их (приблизительно выбираемыми) центрами. Оказалось, на основании многих измерений, что оно равно приблизительно 0,15 мм, оставаясь довольно постоянным. Желательно дальнейшее микрофотометрическое изучение описанного явления.

Все сказанное относится к зернистой структуре средних оптических плотностей. Чем больше плотность участка, тем больше размеры «зерен» и меньше размеры промежутков. В больших плотностях при повторном контратипировании «зерна» сливаются, промежутки между ними исчезают. Чем меньше оптическая плотность участка, тем меньше размеры зерен и больше размеры промежутков. В малых плотностях «зерна» исчезают.

Искажение градаций. Под градацией изображения в дальнейшем понимается совокупность и пространственное сочетание участков различных оптических плотностей, составляющих изображение и совокупность непрерывных переходов плотностей.

При многократном контратипировании происходит искажение градации, выражающееся в изменении величин оптических плотностей и разностей оптических плотностей различных участков (при сохранении значений ориентировочных плотностей), а также в изменении характера

непрерывных переходов между оптическими плотностями. Искажения градации увеличиваются при повторении процесса. Общий характер их состоит в том, что оптические плотности, меньшие ориентировочных, увеличиваются, а большие ориентировочных уменьшаются, приближаясь к ориентировочным и сравниваясь с ними. Промежуточные плотности также изменяются, приближаясь к большой или к малой ориентировочной, в зависимости от своей величины. Непрерывные переходы плотности постепенно исчезают.

Для количественного изучения изменения градации были выбраны в негативе пять участков изображения с различными оптическими плотностями, из которых две являлись ориентировочными, а именно: а) костюм актера — малая ориентировочная плотность $D_a = 0,66$; б) фон изображения $D_b = 1,08$; в) фон в другом месте кадра $D_c = 1,37$; д) рука актрисы — большая ориентировочная плотность $D_d = 1,42$ и е) максимальная плотность, — изображение лампы $D_e = 2,20$. Интервал ориентировочных плотностей $\Delta D_{o.п.} = 0,76$. Решено было несколько уменьшить этот интервал, а именно до 0,62. Эта величина в дальнейшем поддерживалась постоянной. В промежуточных позитивах интервал был равен 1,07. Среднее значение ориентировочных плотностей в промежуточных позитивах были $D_{a.п.п.} = 1,97$ и $D_{d.п.п.} = 0,90$; в контратипах $D_{a.к.т.} = 0,51$ и $D_{d.к.т.} = 1,13$.

Среднее время появления промежуточных позитивов было около 2 мин., $\gamma \cong 1,6$, контратипов около $5\frac{1}{2}$ мин., $\gamma = 0,6$. Изображение строилось всегда в области прямолинейного участка.

Результаты измерения разностей оптических плотностей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение разностей оптических плотностей при контратипировании
Промежуточные позитивы, №

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$D_a - D_b$	0,36	0,51	0,39	0,36	0,30	0,31	0,27	0,20	0,11	0,12
$D_b - D_c$	0,47	0,49	0,57	0,49	0,50	0,49	0,55	0,57	0,74	0,78
$D_c - D_d$	0,10	0,08	0,07	0,29	0,20	0,30	0,33	0,33	0,21	0,30
$D_d - D_e$	0,61	0,55	0,30	0,21	0,13	0,10	0,05	0,09	0,04	0,02

Контратипы, №

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$D_a - D_b$	0,30	0,20	0,22	0,20	0,16	0,12	0,11	0,06	0,08	0,07
$D_b - D_c$	0,26	0,33	0,36	0,28	0,25	0,34	0,28	0,25	0,25	0,28
$D_c - D_d$	0,04	0,04	0,10	0,14	0,10	0,17	0,22	0,25	0,31	0,32
$D_d - D_e$	0,38	0,26	0,19	0,15	0,10	0,08	0,08	0,04	0,06	0,04

Из приведенных данных ясно видно уменьшение разности между ориентировочной плотностью D_a , остававшейся постоянной, и плотностью D_e .

То же самое относится к разности плотностей $D_a - D_b$. Она уменьшается и это уменьшение происходит за счет изменения D_b , так как D_a остается постоянной. Искажение непрерывных переходов плотностей при многократном контратипировании иллюстрируется также на рис. 1.

Опыты с мелкозернистыми пленками и с коллодионными пластинками. В целях выяснения влияния свойств пленок на величину и характер местных эффектов проявления при многократном контратипировании были проведены по описанной выше методике опыты с мелкозернистыми пленками для контратипирования Eastman Fine Grain Duplicating Positive Film 1365 и Eastman Fine Grain Duplicating Negative Film 1203. Пленки эти отличаются мелким зерном, повышенной разрешающей способностью, коричневым оттенком изображений. Опыты показали, что в то время как

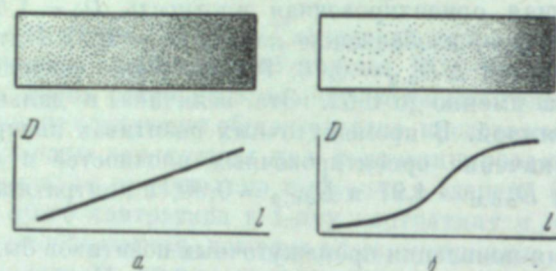


Рис. 1. Схематическое изображение ухудшения градации при контратипировании.

а — первоначальная градация; б — градация после многократного контратипирования. D — оптическая плотность; l — расстояние.

на обычных пленках сильное ухудшение качества в смысле увеличения зернистости и других дефектов наблюдаются уже во втором контратипе, на указанных выше мелкозернистых пленках аналогичная степень ухудшения имеет место только в 4—5-том контратипе. Можно предполагать, что меньшее увеличение дефектов связано с тем обстоятельством, что визуальные оптические плотности на мелкозернистых пленках меньше копировальных оптических плотностей.

Были проведены также опыты по контратипированию изображений мокроколлодионным способом. Коллодионные слои были изготовлены по специальной рецептуре в связи с тем, что при применении обычных рецептов получаются слои с коэффициентом контрастности, меньшим 1. Оказалось, что в случае коллодионных слоев качество изображений ухудшается очень быстро; в особенности быстро ухудшается градация, теряются нюансы градации; теряются также мелкие детали. Это быстрое развитие дефектов, очевидно, связано с тем обстоятельством, что при мокроколлодионном процессе проявитель наливается тонким слоем на поверхность экспонированной пластинки и через 30—50 сек. сливается, затем пластинка фиксируется.

Влияние условий проявления. Был поставлен опыт, в котором промежуточные позитивы и контратипы проявлялись без покачивания кюветы. Оказалось, что уже при 5-кратном контратипировании дефекты изображения увеличиваются в такой же степени, как при 10-кратном контратипировании с покачиванием кюветы. Эти результаты как и результаты, полученные при мокроколлодионном способе показывают,

что по крайней мере частично местные эффекты проявления и возникающие под их влиянием дефекты изображений обуславливаются недостаточным перемешиванием проявителя у поверхности пленки.

Далее проводились опыты проявления контратипов с применением струй проявителя, действующих на проявляемую поверхность эмульсионного слоя пленки, погруженной в проявитель, и опыты с применением протирания эмульсионного слоя тампоном при процессе проявления. Ни в одном из этих опытов, при выполнении 10-кратного контратипирования, не удалось обнаружить ясно выраженного улучшения качества изображения и уменьшения дефектов по сравнению с результатами, получающимися при обычном способе проявления. Некоторые подробности о влиянии условий проявления были опубликованы ранее [3].

Исследование влияния состава проявителя. Основной причиной местных эффектов проявления считается влияние ионов брома, образующихся при проявлении. Ионы брома, образующиеся в больших количествах в сильно экспонированных участках, диффундируют в соседние слабо экспонированные, в результате чего оптическая плотность этих участков понижается.

Было взято для испытания два проявителя: метоловый с большой сопротивляемостью бромиду и гидрохиноновый с малой сопротивляемостью. Рецепты этих проявителей следующие:

Метоловый проявитель	Гидрохиноновый проявитель
Метол 6,0 г	Гидрохинон 5 г
Сульфит натрия крист. 150 г	Сульфит натрия крист. . . . 50 г
Сода безв. 5,5 г	Сода безв. 20 г
Бромистый калий . . . 2,5 г	Бромистый калий 0,5 г
Вода до 1 л	Вода до 1 л

Было проведено 10-кратное контратипирование. Сколько-нибудь определенной разницы в отношении роста дефектов при контратипировании изображений обнаружено не было.

Далее был испытан щавелевожелезный проявитель следующего состава: раствор 1: щавелевокислый калий 25%-ный раствор 80 мл; раствор 2: щавелевокислое железо закисное 30%-ный раствор 20 мл. Перед употреблением растворы 1 и 2 смешиваются. Этот рецепт, в противоположность данным Эбергардта [4], также не показал никаких преимуществ в смысле уменьшения дефектов изображений, вызываемых местными эффектами проявления.

Решено было выяснить вопрос о влиянии дубления при проявлении посредством применения дубящего проявителя. Был использован следующий типичный дубящий пирогаллоловый проявитель.

Пирогаллоловый проявитель	
Раствор 1. Пирогаллол 6,0 г	
Сульфит натрия безв. . . . 3,0 г	
Бромистый калий 2,0 г	
Вода до 1 л	
Раствор 2. Поташ 100 г	
Вода до 1 л	

Растворы смешиваются перед употреблением в равных объемах. Результаты многократного контрастирования с использованием этого проявителя были поразительны. Дефекты возрастали настолько сильно, что уже при трехкратном контрастировании качество изображения было значительно хуже, чем при 10-кратном контрастировании с применением других проявителей. Было сделано предположение, что быстрое развитие дефектов связано с дубящими свойствами пирогаллолового проявителя. В связи с этим предположением был испытан глициноалюминатный проявитель с алюминиевыми квасцами, имеющий, как известно, дубящие свойства. Оказалось, однако, что увеличение дефектов с этим проявителем происходит в такой же степени, как при других проявителях. Вопрос об исключительных особенностях пирогаллолового проявителя требует, таким образом, дальнейшего исследования.

Выводы

1. Для экспериментального исследования местных эффектов проявления применялся метод многократного повторного контрастирования, так как при этом процессе эффекты постепенно и систематически увеличиваются и выявляются в очень сильной степени. Основной принцип контрастирования заключался в поддержании постоянства величин и интервала ориентировочных плотностей.
2. Установлено, что увеличение зернистости при многократном контрастировании связано с увеличением контраста между «зернами» и фоном, а не с увеличением размеров «зерен»; это увеличение контраста, очевидно, обуславливается местными эффектами проявления (процессами диффузии внутри слоя между малыми участками).
3. Искажение градации при многократном контрастировании заключается в том, что оптические плотности большие и меньшие ориентировочных, соответственно, уменьшаются и увеличиваются, приближаясь к ориентированным. Полутона изображения постепенно исчезают.
4. Исследование показало, что в случае мелкозернистых пленок дефекты изображения, вызываемые местными эффектами проявления, выявляются при многократном повторном контрастировании в меньшей степени, чем на обычных пленках, а в случае мокроколлоидных слоев дефекты выражены очень сильно. Высказаны соображения о причинах этих явлений.
5. Исследование влияния перемешивания проявителя при получении промежуточных позитивов и контрастив показало, что для уменьшения дефектов изображений обычное перемешивание имеет большое значение. С другой стороны, никакие другие, примененные в данной работе способы воздействия в отношении ускорения смены проявителя у поверхности слоя (действие погруженными струями проявителя, протирание поверхности слоя при проявлении) не устраняли и не уменьшали достаточно определенно местных эффектов проявления и вызываемых ими дефектов изображений.
6. Исследование влияния состава проявителя на местные эффекты проявления показало, что все испытанные проявители дают в этом отношении одинаковые результаты. Замечательным исключением является пирогаллоловый проявитель, при применении которого местные эффекты проявления выявляются в гораздо более сильной степени, чем при других проявителях.

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА — ПОЛОСЫ БРОМИДА

1. Методика исследования

Этот эффект изучался по особым тестам — эффектограммам. Фотопленка экспонировалась под непрерывным оптическим клином 9×9 см с константой 0,30, край которого, соответствующий большой оптической плотности, был прикрыт полоской черной бумаги шириной 1 см, — для получения неэкспонированного участка фотопленки.

На клине имела линия ориентира OO , используемая при измерении оптических плотностей на эффектограмме. После экспонирования на клин накладывалась маска с квадратными вырезами в 1 см^2 и с промежутками

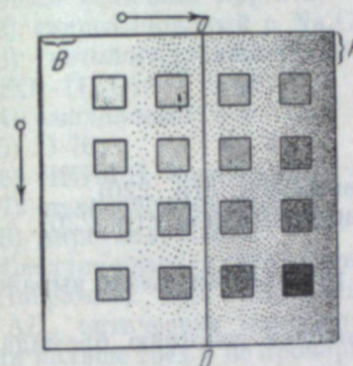


Рис. 2. Схема эффектограммы:

K — участок оптического клина; O — возрастание оптической плотности фона и квадратов; $\square$ — возрастание оптической плотности квадратов; B — участок для определения вуали; OO — линия ориентира.

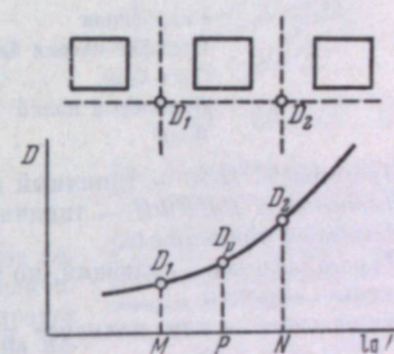


Рис. 3. Схема, поясняющая способ определения D_p .

между ними в 1 см, фотопленка поворачивалась на 90° и производилось второе экспонирование — через маску и клин. Пленка затем проявлялась в бачке в вертикальном положении в состоянии покоя; при этом квадраты с меньшими плотностями располагались сверху, для уменьшения их влияния на следующие ниже плотности. Таким образом, после проявления получалась эффектограмма (рис. 2), на которой оптическая плотность фона увеличивается слева направо, а плотность квадратов увеличивается сверху вниз. Полоска K представляет собою непрерывный клин. По эффектограмме определялись следующие величины: по участку (полоске) непрерывного клина строилась характеристическая кривая, по которой находились величины светочувствительности, γ и вуали. Измерялась оптическая плотность D_K в центре квадрата, и фактическая оптическая плотность D_F под квадратом на расстоянии 1 см от его нижней границы. Далее определялась D_p — расчетная плотность для того же места, для которого измерялась D_F . Для определения D_p (рис. 3) проводились две вертикальные линии по обе стороны взятого квадрата посредине между соседними линиями на расстоянии 1 мм от нижней границы квадратов до пересечения с двумя вертикальными линиями в точках D_1 и D_2 .

В этих точках измерялись оптические плотности. Они наносились на соответствующую характеристическую кривую. Из середины отрезка

MN на оси абсцисс — точки P , восстанавливался перпендикуляр, пересечение которого с характеристической кривой и дает величину искомой расчетной плотности.

Имея значение D_{ϕ} и D_p , можно было вычислить величину эффекта $\Delta D_0 = D_p - D_{\phi}$.

Описанным методом получения и измерения эффектограмм было испытано около 30 проявителей; ниже приводятся в табл. 2 наиболее важные и интересные результаты с 8 проявителями. Все опыты проводились на пленке тип 6, эм. № 48. Температура проявителя 20°.

Приводится рецептура проявителей.

1. Типичный метологидрохиноновый

Метол	1 г
Гидрохинон	5 г
Сульфит натрия безв.	10; 50; 200 г
Сода безв.	20 г
Бромистый калий	1 г
Вода	до 1 л

2. Проявитель D-76 — типичный негативный (см. стр. 220).

3. Проявитель НИКФИ — типичный позитивный (см. стр. 220).

4. Железный проявитель.

5. Пирогаллоловый — дающий, по нашим результатам, резко выраженные местные эффекты.

6. Амидоловый — как наименее подверженный действию бромида.

Амидол	5 г
Сульфит натрия крист.	50 г
Бромистый калий	0; 1; 2; 4; 8; 16; 32 г
Вода	до 1 л

7. Гидрохиноновый — как наиболее подверженный действию KBr.

Гидрохинон	5 г
Сульфит натрия крист.	50 г
Сода безв.	20 г
Бромистый калий	0; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00 г/л
Вода	до 1 л

8. Гидрохиноновый с едкой щелочью.

Гидрохинон	7 г
Сульфит натрия безв.	50 г
Едкое кали	7,5 г
Бромистый калий	0; 1; 2; 4; 8; 16 г/л
Вода	до 1 л

2. Зависимость величины ΔD_0 от различных факторов

Представляло большой интерес установить зависимость величины ΔD_0 от сенситометрических показателей и от местоположения квадрата. Ввиду сложности этой зависимости в данном исследовании автор ограничился определением зависимости величины эффекта от наиболее важного сенситометрического показателя, характеризующего степень проявления, т. е. величины γ , причем данная зависимость устанавливалась для максимального значения ΔD_0 . Под максимальным значением ΔD_0 понималась наибольшая из величин ΔD_0 , найденных для всех 16 квадратов эффекто-

граммы. Кривые зависимости ΔD_0 (макс.) от γ для различных восьми проявителей приведены на рис. 4. Из рассмотрения их видно, что величина ΔD_0 (макс.) вообще увеличивается с увеличением γ (для некоторых проявителей кривая проходит через максимум в пределах использованных значений γ).

В порядке уменьшения величины эффекта проявители располагаются следующим образом:

- 1) гидрохиноновый проявитель с КОН — наибольшая, относительно очень большая величина эффекта;
- 2) гидрохиноновый с Na_2CO_3 ;
- 3) метологидрохиноновый (с 50 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- 4) амидоловый;
- 5) D-76;
- 6) НИКФИ позитивный;
- 7) щавелевожелезный и
- 8) пирогаллоловый.

Следует указать, что почти на всех эффектограммах при максимальной величине ΔD_0 оптические плотности квадратов были больше трех и не промерялись на использованном денситометре.

Далее, было решено определить величины ΔD_0 для различных рецептов проявителей при близких (по возможности) значениях коэффициента контрастности. В данном случае максимальные оптические значения плотности брались только под теми квадратами, оптические плотности которых были не выше трех, т. е. промерялись на денситометре. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения ΔD_0 , полученные для различных проявителей

Рецепт	Время проявления, мин.	Относительная светочувствительность, S_t отн.	γ	D_0	D_p	ΔD_0
Гидрохиноновый с КОН	7	4,0	1,44	1,20	1,20	0,44
Гидрохиноновый с содой	18	5,0	1,64	0,74	0,87	0,27
Метологидрохиноновый	8	3,0	1,62	0,28	0,99	0,28
Амидоловый	8	5,0	1,61	0,34	0,92	0,20
D-76	26	3,3	1,63	0,29	0,92	0,15
НИКФИ позит.	6	4,5	1,64	0,34	1,13	0,13
Железный	8	1,3	1,48	0,18	1,30	0,10
Пирогаллоловый	18	5,0	1,76	0,27	0,68	0,10

Из рассмотрения этих результатов видно, что сильно вуалирующие проявители, а именно гидрохиноновые (а также метологидрохиноновый)

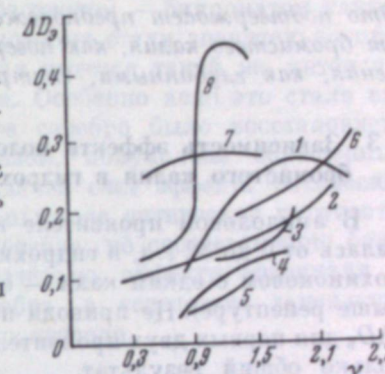


Рис. 4. Зависимость ΔD_0 от γ для различных проявителей:

1 — метологидрохиноновый с содой; 2 — D-76; 3 — НИКФИ позитивный; 4 — щавелевожелезный; 5 — пирогаллоловый; 6 — амидоловый; 7 — гидрохиноновый с содой; 8 — гидрохиноновый с едким натром.

дают большие величины ΔD_0 . Замечательно, что с пирогаллоловым проявителем получилось наименьшее значение ΔD_0 , в то время как при многократном повторном контрастировании пирогаллоловый проявитель, как было изложено выше, дал наибольшие местные эффекты проявления. Это подтверждает предположение о большом различии между полосами от бромистого калия, как поверхностным эффектом и эффектами проявления, как глубинными, внутрислойными.

3. Зависимость эффекта полосы от бромистого калия от содержания бромистого калия в гидрохиноновых и амидоловых проявителях

В амидоловом проявителе концентрация бромистого калия варьировалась от 0 до 32 г/л, в гидрохиноновом с содой — от 0 до 2,00 г/л и в гидрохиноновом с едким кали — от 0 до 16 г/л (как указано в приведенной выше рецептуре). Не приводя полученных числовых данных о величинах ΔD_0 для первых двух проявителей для различных количеств КВг, укажем только общий результат.

Общий результат состоял в том, что в проявителях амидоловых и гидрохиноновых с содой варьирование концентрации бромистого калия в указанных выше пределах не влияет на величину ΔD_0 .

Ниже в табл. 3 приведены результаты, полученные с гидрохиноновыми проявителями с едким кали.

Таблица 3

Значения ΔD_0 для гидрохинонового проявителя с различными количествами КОН

Гидрохиноновый проявитель с различными количествами КОН, г/л	Время проявления, мин.	S_i	γ	D_0	D_K	D_p	ΔD_0
0	7	14,0	1,44	1,20	2,82	1,20	0,44
1	7	8,0	1,44	0,70	2,64	0,70	0,28
2	10	8,0	1,82	0,68	2,52	0,98	0,23
4	7	4,8	1,74	0,59	2,92	1,08	0,08
8	7	4,0	1,82	0,38	2,75	1,00	0,09
16	10	5,0	1,78	0,38	2,88	1,06	0,08

Из приведенных данных видно, что величина эффекта от бромистого калия очень сильно уменьшается с увеличением концентрации бромистого калия. Это различие, по-видимому, объясняется тем, что гидрохиноновый проявитель с едкой щелочью, как видно из приведенных чисел, дает исключительно сильную вуаль; под действием больших количеств вводимого в рецепт КВг эта вуаль сильно снижается, за счет чего увеличивается величина ΔD_0 .

4. Выяснение причины образования полос от бромистого калия

Поскольку в литературе имеется указание [5] об образовании полос от бромистого калия за счет растворения бромистого серебра, а не замедления процесса проявления, были проделаны специальные опыты для выяснения правильности этого утверждения.

Были отпечатаны эффектограммы в обычных условиях, но без применения оптического клина, с равномерной экспозицией квадратов и фона.

После проявления в гидрохиноновом проявителе эффектограммы хорошо промывались, но не фиксировались. Затем металлическое серебро было удалено обычным обрабатывающим раствором — бихроматом калия. Было обнаружено, что под квадратами (которые стали значительно прозрачнее общего фона) вместо просветления имеется такой же интенсивности, сравнительно с фоном, уплотнение. Особенно ясно это стало выражено, когда все оставшееся бромистое серебро было восстановлено в энергичном проявителе. Таким образом, получилось обращенным все изображение, включая и ослабленные за счет эффекта оптические плотности. В местах, где произошло уменьшение оптической плотности, меньше восстановилось металлического серебра, но соответственно больше осталось галоидного серебра. Следовательно, эффекты возникали не вследствие растворения бромистого серебра, а вследствие замедления процесса под действием истощенного проявителя.

Выводы

1. Эффект полосы от бромистого калия исследовался по специально разработанной методике — по эффектограммам, проявившимся в вертикальном положении без перемешивания проявителя. За величину эффекта ΔD_0 принималась разница в оптических плотностях между фоном без полос от бромистого калия и фоном с полосами при одинаковых экспозициях.

2. Величина ΔD_0 увеличивается с увеличением степени проявления. Получены кривые зависимости ΔD_0 от γ для различных проявителей. Наибольшее значение ΔD_0 получено с гидрохиноновым проявителем с едкой щелочью, дающим наибольшее значение вуали.

3. Увеличение количества бромистого калия в проявителе мало влияет на величину эффекта в амидоловом проявителе и в гидрохиноновом проявителе с содой, но сильно влияет в случае гидрохинонового проявителя с едкой щелочью, дающего — без КВг — очень сильную вуаль, резко уменьшающуюся при добавлении больших количеств КВг.

4. Фотографическим методом установлено, что эффект полосы бромистого серебра возникает не за счет растворения галоидного серебра, а за счет замедления процесса проявления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Букин. Диссертация. Моск. полиграф. ин-т, 1946.
2. К. И. Мархилевич. Диссертация. Моск. полиграф. ин-т, 1946.
3. Ю. И. Букин. Кинофотохим. пром-сть, 1939, № 7, 40.
4. G. Eberhardt. Phys. Z., 1912, 13, 288.
5. Б. К. Горбачев, К. С. Богомолов, К. Д. Щербачев. Кинофотохим. пром-сть, 1940, № 8, 40.

Таблица 1

Сохраняемость типовых растворов железосинеродистого калия и тиосульфата натрия при комнатной температуре (20°)

Начальный раствор		Через 20 час.		Через 40 час.		Через 64 часа	
$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л	$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л	$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л	$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л
10,3	—	10,3	—	10,3	—	10,3	—
10,3	1,2	9,5	0,6	9,1	0,4	8,6	0,2
10,3	5,4	7,6	3,4	5,5	1,6	4,2	0,5
10,3	10,6	3,5	5,4	0,3	2,6	—	—
10,1	21,1	0,17	13,0	—	—	—	—
9,5	52,0	0,08	44,6	—	—	—	—
8,7	104,5	0,00	98,0	—	—	—	—

Н. И. КИРИЛЛОВ, А. М. ВОЙЦЕХОВСКАЯ, Н. Е. КИРИЛЛОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАБОЧИХ ОТБЕЛИВАЮЩИХ РАСТВОРОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ НИКФИ

В настоящее время процессы обработки цветных многослойных материалов НИКФИ [1] находят применение как при массовой печати цветных фильмов, так и в обычной фотографической и любительской практике. Аналогичные процессы разработаны в ЦНИИГАиК [2]. для обработки цветных аэрофотопленок. В последнее время практический интерес к ним проявляется и за пределами Советского Союза [3].

В процессах НИКФИ в противоположность обычным процессам вуаль отбеливания устраняется без продолжительной промывки обрабатываемого материала до его отбеливания. Отбеливание серебра, восстановленного при цветном проявлении, осуществляется в слабо кислой среде в присутствии содержащихся в эмульсионных слоях тиосульфата и сульфита-бисульфита, когда реакция образования красителей (цветной вуали) подавляется более быстропротекающими в данных условиях реакциями образования сульфоната и тиосульфоната цветного проявляющего вещества [1]. Однако при наличии существенных технологических и экономических преимуществ процессы НИКФИ, сравнительно с обычными процессами, имеют недостаток, заключающийся в уменьшении сохраняемости рабочего отбеливающего раствора, за счет занесения в него фиксирующего раствора вместе с обрабатываемым материалом.

Нами было проведено исследование сохраняемости типовых растворов железосинеродистого калия, содержащих различное количество тиосульфата натрия. Анализ исследуемых растворов проводился непосредственно после их приготовления (смешения запасных растворов железосинеродистого калия и тиосульфата натрия) и затем, соответственно, через 20, 40 и 64 часа после их стояния при комнатной температуре. В анализируемых пробах растворов вначале определялся тиосульфат путем прямого иодометрического титрования. Затем к полученному раствору добавлялся сернокислый цинк (для осаждения содержащегося в растворе железистосинеродистого калия) и иодистый калий, после чего выделившийся иод обратно оттитровывался тиосульфатом и, таким образом, определялось содержание железосинеродистого калия. Результаты исследования в этой серии опытов приводятся в табл. 1. Содержание железосинеродистого калия в начальном растворе было взято равным 10,3 г/л, что соответствует рабочему отбеливающему раствору, применяемому при обработке цветной позитивной пленки с остаточным серебром в цветном изображении.

Аналогичное исследование было проведено и в отношении сохраняемости проб рабочих отбеливающих растворов, взятых из проявочных

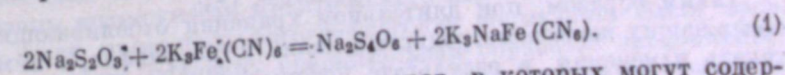
машин (табл. 2). В этих опытах в проявочных машинах производилась массовая обработка цветной позитивной пленки с использованием слабых кислых фиксажей с борной кислотой и бисульфитом.

Таблица 2

Сохраняемость рабочих отбеливающих растворов, взятых из проявочных машин при комнатной температуре (20°)

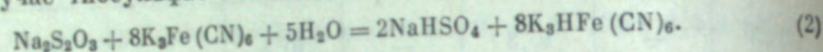
Слабокислый фиксаж с борной кислотой			Слабокислый фиксаж с бисульфитом		
Срок хранения, часы	$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л	Срок хранения, часы	$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л
0 (начальный раствор)	10,7	4,5	0 (начальный раствор)	10,0	6,0
4	9,4	3,6	4	9,5	5,6
6	9,0	3,3	7	9,0	5,4
24	6,9	1,45	24	8,1	4,4
52	5,9	0,72	30	7,4	3,9
100	5,5	0,59	73	3,3	1,5

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что при увеличении в растворе железосинеродистого калия содержания тиосульфата сохраняемость его быстро уменьшается, что является понятным, поскольку при этом увеличивается концентрация реагирующих веществ. Расчет количеств восстанавливаемого железосинеродистого калия и окисляемого тиосульфата дает основание считать, что как в типовых, так и в рабочих отбеливающих растворах (табл. 2) в протекающих окислительно-восстановительных реакциях тиосульфат в основном окисляется до тетрагидратной:



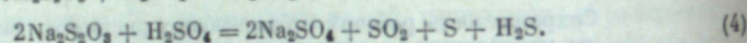
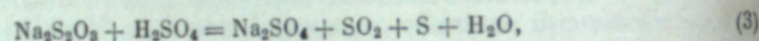
В случае рабочих отбеливающих растворов, в которых могут содержаться растворимые иодиды, реакция образования тетрагидратновокислого натрия может протекать через промежуточное окисление иодидов до иода с последующим реагированием его с тиосульфатом.

Однако наряду с приведенной выше основной реакцией при более длительном хранении типовых и рабочих отбеливающих растворов начинают заметно протекать и более глубокие изменения в их составе, что можно наблюдать по помутнению, позеленению и последующему посинению растворов. Эти изменения быстрее происходят в случае хранения рабочих отбеливающих растворов, получаемых при использовании слабых кислых фиксажей с тиосульфатом. Резкое понижение pH типовых и рабочих отбеливающих растворов при их хранении показывает, что в данном случае тиосульфат может также окисляться до серной кислоты:



При использовании слабых кислых фиксажей с бисульфитом в рабочих отбеливающих растворах, наряду с окислением тиосульфата, протекает также окисление содержащихся в них сульфита и бисульфита с образованием при этом, соответственно, дитионата, сульфата, бисульфата и серной кислоты.

Образующаяся серная кислота (а также и бисульфат) реагирует с содержащимся в растворе тиосульфатом с промежуточным выделением свободной серноватистой кислоты, которая затем разлагается с образованием сернистой кислоты, сероводорода и серы, в частности, согласно следующим суммарным реакциям:



В рабочих отбеливающих растворах, содержащих сульфит, серная кислота может также реагировать с сульфитом с образованием бисульфита; однако и в этом случае после окисления всего сульфита образующаяся серная кислота начинает реагировать с содержащимся в растворе тиосульфатом в соответствии с приведенными уравнениями (3) и (4).

Позеленение, а затем посинение типовых и рабочих отбеливающих растворов, содержащих железосинеродистый калий и тиосульфат, показывает, что при их хранении происходит также разрушение комплексных ионов железа. При этом образующиеся ионы железа (поскольку в растворе присутствуют окислители и восстановители, можно предполагать наличие ионов двух- и трехвалентного железа) реагируют с содержащимися в растворе железосинеродистым или железистосинеродистым калием с образованием, соответственно, берлинской лазури или турбулентной сини, окрашивающих раствор в синий цвет. Что касается помутнения типовых и рабочих отбеливающих растворов при их хранении, то, как следует из уравнений (3) или (4), оно объясняется выделением свободной серы.

В дополнение к приведенным выше реакциям, протекающим при хранении растворов железосинеродистого калия и тиосульфата, нельзя не отметить, что после образования серной кислоты и выделения сернистой кислоты, серы и др., в них может также протекать много других сложных реакций, приводящих к образованию различных полиитионатов, гидросульфита и других соединений серы [4].

Таким образом, при длительном хранении отбеливающих растворов, содержащих железосинеродистый калий и тиосульфат, с ними могут протекать изменения, в результате которых в течение нескольких дней (в зависимости от относительного содержания тиосульфата) происходит практически полное восстановление железосинеродистого калия с образованием в растворе сильных восстановителей и резким понижением его

pH. Этим и можно объяснить указанный выше недостаток процессов НИКФИ, заключающийся в уменьшении стабильности состава и свойств отбеливающих растворов, сравнительно с обычными процессами, с длительной промывкой обрабатываемого материала перед его отбеливанием.

Представляло интерес исследовать возможность улучшения сохранности растворов железосинеродистого калия и тиосульфата. С этой целью были проверены известные рекомендации по увеличению сохранности однорастворного фермерского ослабителя при добавлении в него аммиака или соды. Результаты выполненного исследования на типовых растворах железосинеродистого калия и тиосульфата натрия с добавлением в них аммиака и поташа приводятся в табл. 3. В этой же таблице указаны данные о сохранности исходного типового раствора при подкислении его борной кислотой.

Таблица 3

Сохранность типовых растворов железосинеродистого калия и тиосульфата натрия при добавлении в них аммиака, поташа и борной кислоты при комнатной температуре (20°)

Срок хранения, часы	Начальный раствор		+10 мл 25%-ного аммиака на 1 л		+20 г поташа на 1 л		+0,5 г борной кислоты на 1 л	
	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, г/л	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, г/л	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, г/л	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, г/л	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л
0 (после приготовления)	10,3	5,3	10,1	5,6	9,6	5,3	10,1	5,3
48	6,1	2,1	8,6	5,3	8,6	5,1	6,2	2,2
72	4,4	0,7	7,4	4,5	7,1	4,5	4,1	0,6
96	3,6	0,3	6,6	4,3	6,5	4,3	3,6	0,3
0 (после приготовления)	9,7	9,4	9,6	9,7	9,2	9,7	9,6	9,6
24	3,5	5,0	8,4	9,3	7,9	9,4	3,8	5,2
48	—	2,1	6,9	9,1	5,6	8,9	0,3	2,4
96	0,5	1,9	3,1	7,9	2,8	8,1	0,16	2,1

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что при подкисливании (аммиаком или поташом) типовых растворов железосинеродистого калия и тиосульфата натрия имеет место значительное улучшение их сохранности. При этом существенно уменьшается нежелательное разложение комплексных ионов железа, что можно было наблюдать по уменьшению позеленения (посинения) и помутнения растворов при их хранении. В то же время подкисление типовых растворов борной кислотой практически не изменяло их сохранности.

В отношении возможности практического использования полученных результатов были проведены фотографические испытания. Была проведена в лабораторных условиях сравнительная обработка экспонированной в сенситометре контрольных полосок цветной позитивной пленки без добавления и с добавлением на 1 л 1%-ного отбеливающего раствора железосинеродистого калия 10 мл 25%-ного раствора аммиака и, соответ-

ственно, 20 г поташа. Оказалось, что подщелачивание отбеливающего раствора аммиаком и поташом практически не отражается на полученных сенситометрических показателях обработанной цветной позитивной пленки. Наблюдавшееся небольшое увеличение уровня цветной вуали в случае применения слабокислого фиксажа с бисульфитом можно объяснить особенностями процессов НИКФИ [1] и устранить соответствующим корректированием рецептуры используемых фиксирующего и отбеливающего раствора.

В данном случае нельзя не отметить целесообразность использования буферных отбеливающих растворов, например с фосфатным буфером с рН около 6—6,5, в связи с понижением рН отбеливающих растворов при использовании их в процессах НИКФИ.

Рассматриваемый недостаток процессов НИКФИ практически не отражается на стабильности рабочих отбеливающих растворов в условиях массовой обработки цветной кинопленки в проявочных машинах за счет непрерывного поступления в них освежающего раствора (добавки). Он полностью устраняется при применении наноса обычного или маловязкого отбеливающего раствора на обрабатываемый материал, как, например, это имеет место при использовании отдельного отбеливания изображения при обработке цветной позитивной пленки [5]. В условиях же обработки цветных многослойных материалов для обычных фотографических целей данный недостаток не имеет существенного значения, поскольку в этом случае обрабатываемые растворы используются до их допустимого истощения, что устанавливается опытным путем.

С рассматриваемым недостатком приходится встречаться при использовании рабочих отбеливающих растворов после длительных перерывов в работе, при ненормальных условиях работы проявочных машин или застоях рабочих отбеливающих растворов в баках; последнее явление имеет место в случае неудачных систем циркуляции растворов в многопеллетных проявочных машинах, когда в углах баков могут образовываться «мертвые пространства». В связи с этим необходимо применение систематического химического и фотографического контроля рабочих отбеливающих растворов в процессе их использования (определение железосинеродистого калия, тиосульфата, рН раствора и др.).

С точки зрения наиболее рациональных условий использования отбеливающих растворов в процессах НИКФИ (как и в обычных) целесообразно применение противоточного отбеливания пленки; этот вывод вытекает из общих теоретических соображений. При этом создается более благоприятное распределение содержания железосинеродистого калия и тиосульфата в отдельных баках проявочных машин, как это можно видеть из средних экспериментальных результатов, приводимых в табл. 4.

Теоретически для более рационального построения противоточного процесса отбеливания пленки целесообразно иметь возможно большее число баков в системе для перетекания рабочего раствора. Однако, как видно из табл. 4, и в случае трех баков заметно сильное уменьшение содержания тиосульфата во втором и третьем баках, сравнительно с первым, соответствующим составу рабочего раствора при отбеливании пленки в одном баке. В соответствии с этими данными в практической работе в первую очередь необходимо обращать внимание на контроль рабочего отбеливающего раствора, содержащегося в первом (по ходу пленки) баке и после длительных перерывов в работе производить замену в нем раствора.

Применение противоточного процесса отбеливания цветной пленки рационально не только в технологическом отношении, но и выгодно

Таблица 4

Результаты контроля противоточного процесса отбеливания цветной позитивной пленки в проявочной машине ЦП-1

Содержание $K_3Fe(CN)_6$ в освежающем растворе 13,5 г/л, средняя скорость поступления освежающего раствора 48 мл/м

Сторона машины	1-й бак		2-й бак		3-й бак	
	$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л	$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л	$K_3Fe(CN)_6$, г/л	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, г/л
Правая	7,8	11,2	9,1	2,5	10,5	0,8
Левая	8,5	8,5	9,6	2,3	11,5	0,7
Среднее	8,15	9,85	9,35	2,4	11,0	0,75

экономически, поскольку позволяет существенно уменьшить расход отбеливающего раствора при обработке пленки.

Выводы

Рассмотрены на основании экспериментальных данных химические реакции, протекающие при хранении типовых и рабочих отбеливающих растворов, содержащих железосинеродистый калий и тиосульфат натрия. Показана возможность улучшения стабильности рабочих отбеливающих растворов в процессах НИКФИ путем добавления аммиака или поташа, применения буферных отбеливающих растворов и использования противоточного процесса отбеливания цветной пленки. Имеющийся недостаток процессов НИКФИ, заключающийся в уменьшении стабильности рабочих отбеливающих растворов, полностью устраняется при применении их наноса на обрабатываемый материал, как это, например, имеет место в случае использования отдельного отбеливания изображения при обработке цветной позитивной кинопленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кириллов, С. М. Антонов, Г. С. Повх, Н. Е. Кириллова. Успехи научной фотографии, т. 4, 1955, стр. 269.
2. В. Я. Михайлов, М. Н. Цыганов. Труды ЦНИИГАиК, 1955, вып. 107, 5.
3. К. Мейер. Bild und Ton, 1956, № 4, 90.
4. Basset, Durant. J. Chem. Soc., 1927, 1401.
5. А. П. Стрельникова, Н. И. Кириллов. Техника кино и телевидения, 1957, № 5, 49.

Н. И. КИРЯЛЛОВ, А. М. ВОЙЦЕХОВСКАЯ, Н. Е. КИРИЛЛОВА

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФИКСИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССАХ НИКФИ

В предыдущей статье [1] нами были изложены результаты исследования сохраняемости рабочих отбеливающих растворов в процессах НИКФИ, и на основании полученных данных были указаны соответствующие практические рекомендации.

Здесь будут рассмотрены некоторые лабораторные данные о возможности применения различных рецептов слабокислых фиксажей в процессах НИКФИ.

В исследованных фиксирующих растворах определялись их рН на потенциометре НИКФИ со стеклянным электродом и кислотность путем титрования раствора едким натром (после разбавления дистиллированной водой 1 : 10) с фенолфталеином в качестве индикатора; кислотность фиксажа выражалась в миллиметрах 0,1 н раствора едкого натра, пошедшего на титрование 10 мл пробы раствора. Результаты испытаний приводятся в табл. 1.

Приведенные данные показывают, что в зависимости от используемой кислоты и от содержания сульфита в фиксаже кислотность фиксажа может существенно изменяться. Это понятно, поскольку, с одной стороны, степень диссоциации использованных кислот является разной, с другой стороны, образующийся в растворе бисульфит с содержащимся в нем сульфитом натрия дает буферный раствор, рН которого может изменяться в зависимости от соотношения средней и кислой солей сернистой кислоты. Для достижения большей кислотности фиксажа при одинаковом рН раствора и, следовательно, получения его большей буферности, выгоднее применять более слабую лимонную или уксусную кислоту, а в фиксажах с серной кислотой — повысить содержание сульфита. Имея в виду, что обесцвечивание красителей цветного изображения может обуславливаться наличием в растворе главным образом бисульфита, целесообразно использовать слабокислый фиксаж с борной кислотой, но в этом случае буферность его заметно меньше, сравнительно со слабокислыми фиксажами с бисульфитом.

В практическом отношении приходится еще принимать во внимание доступность тех или иных подкисляющих веществ, и с этой точки зрения наиболее выгодной является серная кислота. В данном случае при установлении содержания сульфита в фиксирующем растворе следует считаться с тем, что при большом его содержании может уменьшаться сохраняемость рабочего отбеливающего раствора, поскольку будет увеличиваться занесение в него восстановителей вместе с обрабатываемым материалом.

Таблица 1

Изменение рН и кислотности различных фиксажей
в зависимости от содержания в них подкисляющего
вещества

Рецептура фиксажей	рН	Кислотность (мл 0,1 N NaOH на 10 N фиксажа)
Тиосульфат натрия кристаллич. 200 г/л		
Борная кислота 2 »	6,8	1,1
5 »	6,6	1,3
10 »	6,3	2,2
20 »	5,8	4,6
Тиосульфат натрия кристаллич. 200 г/л		
Сульфит натрия безводный . . . 10 »		
Серная кислота уд. вес 1,84 . . 1 мл/л	6,6	2,6
2 »	4,8	3,8
Тиосульфат натрия кристаллич. 200 г/л		
Сульфит натрия безводный . . . 20 »		
Серная кислота уд. вес 1,84 . . 1 мл/л	7,2	3,0
2 »	6,7	6,3
3 »	6,1	10,3
4 »	4,9	12,2
Тиосульфат натрия кристаллич. 200 г/л		
Сульфит натрия безводный . . . 40 »		
Серная кислота уд. вес 1,84 . . 1 мл/л	7,5	2,1
2 »	7,2	5,6
3 »	6,9	9,0
4 »	6,7	11,9
Тиосульфат натрия кристаллич. 200 г/л		
Сульфит натрия безводный . . . 60 »		
Серная кислота уд. вес 1,84 . . 1 мл/л	7,7	1,3
2 »	7,4	5,0
3 »	7,1	8,4
4 »	6,9	10,0
Тиосульфат натрия кристаллич. 200 г/л		
Сульфит натрия безводный . . . 40 »		
Лимонная кислота 2 »	7,3	2,3
5 »	6,6	7,3
10 »	5,4	14,4
20 »	4,3	28,0
Тиосульфат натрия кристаллич. 200 г/л		
Сульфит натрия безводный . . . 50 »		
Уксусная кислота—10%-ный вод- ный раствор 20 мл/л	7,3	1,8
40 »	6,9	4,6
80 »	6,2	9,2
160 »	5,1	20,9

Измерения показали, что рН растворов одного тиосульфата натрия зависит от содержания в них сульфита и достигает величины около 9 при содержании сульфита, равном около 10 г/л, считая на безводный продукт. Этим и может объясняться достижение относительно высоких значений рН фиксирующих растворов при увеличении содержания в них сульфита (табл. 1).

Наряду с приведенными выше данными, характеризующими рН и кислотность различных фиксирующих растворов, представляло интерес провести их фотографическое (сенситометрическое) испытание. Последнее было проведено в лабораторных условиях при обработке экспонированных в сенситометре полосок отечественной цветной четырехслойной позитивной пленки в обычных режимах процесса НИКФИ, указанных в табл. 2.

Таблица 2
Режимы обработки цветной позитивной пленки

Операция	Продолжительность, мин.	Температура раствора и воды, °C
Цветное проявление (обычный рецепт цветного проявления с поташом) . .	11	18
Промывка I (в проточной воде)	1	12—14
Фиксирование	11	17—19
Отбеливание (железосинеродистый калий 10 г, вода до 1 л)	2	17—19
Промывка II (в проточной воде)	15	12—14

Результаты испытания приводятся в табл. 3. Из рассмотрения их видно, что при соответствующем регулировании рН и кислотности различных фиксирующих растворов может быть сделан положительный вывод о возможности их использования в процессах НИКФИ.

Некоторые колебания в коэффициенте контрастности разных слоев пленки при применении разных фиксирующих растворов могут объясняться погрешностями сенситометрических испытаний. Что же касается уровня цветной вуали, то, как и в первоначальном исследовании [2], в случае применения слабокислого фиксажа с бисульфитом, он является меньшим, сравнительно со слабокислым фиксажем с борной кислотой. Полученные результаты показывают, что и при наличии слабокислых фиксажей с достаточно высоким рН (близким к 7) может также достигаться небольшой уровень цветной вуали, что может объясняться буферностью их свойств и большим содержанием в них сульфита. Понятно, что успешное применение различных слабокислых фиксирующих растворов, как и обычных, требует осуществления соответствующего химического и фотографического контроля технологического процесса.

Таким образом, выполненное лабораторное исследование подтверждает, что в процессах НИКФИ могут применяться различные слабокислые фиксирующие растворы с использованием для их приготовления разных подкисляющих веществ. Одновременно они дают основание

Таблица 3
Результаты сравнительного сенситометрического испытания различных слабокислых фиксажей при обработке цветной четырехслойной позитивной пленки в процессе НИКФИ

Рецептура фиксажей	γ			D_{10}		
	желт.	пурп.	гол.	желт.	пурп.	гол.
Тиосульфат натрия крист. 200 г/л Борная кислота 10 г/л рН=6,3; кислотность—2,2 . . .	1,39	1,66	1,70	0,28	0,25	0,25
Тиосульфат натрия крист. 200 г/л Сульфит натрия безв. 20 г/л . . Серная кислота уд. в. 1,84 2 мл/л рН=6,7; кислотность—6,3 . . .	1,52	1,59	1,56	0,28	0,22	0,22
Тиосульфат натрия крист. 200 г/л Сульфит натрия безводн. 40 г/л Серная кислота уд. в. 1,84 2 мл . рН=7,2; кислотность—5,6 . . .	1,40	1,90	1,68	0,20	0,18	0,14
Тиосульфат натрия крист. 200 г/л Сульфит натрия безводн. 20 г/л Лимонная кислота 5 г/л рН=6,6; кислотность—7,1 . . .	1,32	1,75	1,52	0,20	0,17	0,14
Тиосульфат натрия крист. 200 г/л Сульфит натрия безводн. 25 г/л Уксусная кислота 10%-ный водный раствор 40 мл/л рН=6,9; кислотность—4,6 . . .	1,52	1,72	1,76	0,24	0,18	0,16

считать возможным применение в рассматриваемых процессах различных слабокислых дубящих фиксирующих растворов.

Выводы

В результате проведенного исследования подтверждена возможность применения в процессах НИКФИ различных слабокислых фиксирующих растворов. При одинаковом рН кислотность фиксирующих растворов может быть различной, что зависит от содержания в них сульфита и используемого подкисляющего вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кириллов, А. М. Войцеховская, Н. Е. Кириллова. Настоящий сборник, стр. 230.
2. Н. И. Кириллов, С. М. Антонов, Г. С. Повх, Н. Е. Кириллова. Успехи научной фотографии, т. 4, 1955, стр. 269.

Н. И. КИРИЛЛОВ, А. М. ВОЙЦЕХОВСКАЯ, Н. Е. КИРИЛЛОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАТНОГО СТАРЕНИЯ ЦВЕТНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА МНОГОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКЕ, ОБРАБОТАННОЙ В РАЗНЫХ ПРОЦЕССАХ

Цветные кинофильмы на многослойной пленке в прокате сохраняются намного меньше, чем обычные черно-белые кинофильмы. Данное обстоятельство объясняется тем, что в отличие от серебряного изображения, красители, образующиеся при цветном проявлении многослойной пленки, не являются достаточно прочными и при хранении в той или иной мере обесцвечиваются. Вследствие незначительного суммарного действия света на цветное изображение во время его прохождения через проекционный аппарат, основной процесс обесцвечивания красителей протекает не в результате действия на них света, а под влиянием различных физико-химических факторов, действие которых имеет место и при обычном хранении фильмов в коробках (в темноте).

К. Майер [1] указывает, что в основе старения изображения на цветных многослойных материалах Агфакolor лежит первичный процесс гидролиза красителей, преимущественно желтого, а затем пурпурного, в то время как голубой краситель при этом едва поражается. И. И. Левкоев, И. М. Фридман, В. С. Чельцов, В. И. Шеберстов, а также И. М. Фридман, К. Ф. Еременко, И. А. Соловьева, М. М. Алимова [2, 3] показали, что на стабильность цветного изображения на многослойных материалах при хранении существенное влияние оказывают состав и строение красителей, образующихся при цветном проявлении (это обуславливается применяемыми проявляющими веществами и содержащимися в пленках цветными компонентами), условия хранения (влажность и температура воздуха, давление, состав атмосферы и др.), содержание в отработанных пленках остаточного тиосульфата, серебра и др. Упомянутые авторы [2] считают, что при темновом изменении цветного изображения на многослойной пленке протекают, по крайней мере, два процесса, из которых первый связывается с гидролитическим распадом полученных красителей с образованием, в частности, исходного проявляющего вещества, и остатка цветных компонент $((R)_2S = 0)$, а второй — с образованием новых окрашенных веществ в результате окисления в слоях пленок остаточных компонент и, видимо, продуктов гидролиза красителей; экспериментально показано наличие резкой разницы при термостатном испытании стабильности голубых красителей, образованных из разных цветных компонент и проявляющих веществ.

В настоящей работе было проведено сравнительное исследование термостатного старения цветного изображения, получаемого в результате

обработки цветной позитивной пленки в различных процессах. Кроме того, была исследована сохраняемость цветного изображения при наличии дублирования обрабатываемой пленки, поскольку можно было ожидать, что получение более твердого (задублинного) желатинового слоя будет в известной мере затруднять протекание указанных выше процессов обесцвечивания красителей цветного изображения. Укажем, что стабилизирующее действие дубящих растворов формалина на цветное изображение отмечается разными авторами и находит практическое применение в процессах обработки цветных пленок и готового цветного изображения [4,5].

В проведенном исследовании использовались образцы четырехслойных цветных позитивных пленок с желтым фильтровым слоем из коллоидного серебра. В качестве цветных компонент в них применялись: в верхнем (синечувствительном) слое 3', 5'-дикарбоксанилид-4-стеариламинобензоил уксусной кислоты и 2-метилоктадециламино-5'-карбоксанилид *n*-метоксибензоилуксусной кислоты, в среднем (зеленочувствительном) слое — 1-(4'-фенокси-3'-сульфопенил)-3-гептадецилпиразолон и в нижнем (красночувствительном) слое *N*-октадециламид 1-окси-4-сульфо-2-нафтойной кислоты.

Полоски отобранных образцов пленок экспонировались в сенситометре и затем обрабатывались в обычных лабораторных условиях (в кюветах, с покачиванием) в режимах, соответствующих первоначальному процессу Агфа (с фосфатной стоп-ванной), наиболее распространенному в настоящее время процессу с двумя фиксированиями пленки и процессу НИКФИ [6]. Эти режимы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Режимы обработки цветной позитивной пленки в разных процессах

Операции	Первоначальный процесс Агфа	Процесс с двумя фиксированиями	Процесс НИКФИ	Температура растворов и воды, °C
Цветное проявление	11 мин.	11 мин.	11 мин.	18
Промывка I	40 сек.	40 сек.	40 сек.	12—14
Стоп-ванна	2 мин. 10 сек.	—	—	18
Фиксирование I	—	11 мин.	11 мин.	17—19
Промывка II	15 мин.	11 мин.	—	12—14
Отбеливание	2 мин.	5 мин.	2 мин.	18
Промывка III	6 мин.	6 мин.	—	12—14
Фиксирование II	10 мин. 30 сек.	4 мин.	—	17—19
Промывка IV	15 мин.	15 мин.	15 мин.	12—14

С целью получения сравнимых результатов во всех исследованных процессах применялась одна и та же рецептура цветного проявителя с поташом (диэтилпарафенилендиаминсульфат — 3 г, гидроксидсульфат — 1,2 г, сульфит натрия безводный — 2,4 г, поташ — 50 г, бромистый калий — 2,5 г, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — 2 г, вода — до 1 л), а также одинаковая продолжительность промежуточной промывки после цветного проявления и окончательной промывки пленки. Кроме того, во всех сравниваемых процессах обработка проводилась с неполным отбеливанием пленки (с остаточным серебром в получаемом цветном изображении).

В первоначальном процессе применялась обычная рецептура стоп-ванны (фосфорнокислый калий однозамещенный — 40 г, ортофосфорная кислота уд. в. 1,5—3 г, вода — до 1 л) и буферной отбеливающей ванны (железосинеродистый калий — 12 г, фосфорнокислый калий однозамещенный — 4,4 г, фосфорнокислый натрий двухзамещенный 3,2 г, вода — до 1 л). Для фиксирования пленки применялся обычный фиксаж (тиосульфат натрия крист.—200 г, вода—до 1 л). Этот же рецепт фиксажа использовался и в процессе с двумя фиксированиями; для отбеливания пленки в нем применялся раствор железосинеродистого калия (6 г/л) с бромистым калием (6 г/л). В процессе НИКФИ фиксирование пленки проводилось в слабокислом фиксаже с бисульфитом (тиосульфат натрия крист.— 200 г, сульфит натрия безводный—20 г, серная кислота уд. в. 1,84—2 мл, вода—до 1 л), а отбеливание— в растворе одного железосинеродистого калия (10 г/л). Промежуточная и окончательная промывка пленки проводилась в проточной воде городского водопровода. Сушка сенситограмм являлась обычной, при комнатной температуре, без вентилятора.

В результате предварительных лабораторных опытов были определены условия термостатного испытания сохраняемости цветного изображения. Оказалось целесообразным испытание проводить в эксикаторах под насыщенным раствором хлористого натрия при 80°, что соответствует ~ 75% относительной влажности воздуха [7]. При таких условиях термостатного испытания, изменения в оптических плотностях цветного изображения можно было наблюдать уже через несколько часов, что являлось удобным для проводимого исследования.

Высушенные сенситограммы, полученные в результате обработки пленки в разных процессах, разрезались вдоль пополам; одна половина служила в качестве эталона сравнения, а вторая закладывалась в термостат для испытания. Наблюдения за термостатным старением изображения проводились через различные промежутки времени выдерживания его в термостате (через 1, 4, 8 и 24 часа), при этом замечалось постепенное увеличение изменения оптических плотностей изображения и вуали.

В табл. 2 приводятся полученные результаты. В этой таблице для сравнения сопоставлены изменения после 24-часового термостатного старения оптических плотностей двух контрольных полей сенситограмм, D_3 — с начальной оптической плотностью около 1,4—2 и D_7 с начальной оптической плотностью около 0,5—1, коэффициента контрастности и оптической плотности вуали; знак минус показывает, что после термостатного старения величина сравниваемых показателей уменьшилась. Измерения оптических плотностей изображений проводились соответственно под синим, зеленым и красным светофильтрами при помощи фотоэлектрического денситометра с селеновым фотоэлементом.

Приведенные в табл. 2 экспериментальные результаты дают основание считать, что соответствующие изменения при термостатном старении плотностей контрольных полей сенситограмм, коэффициентов контрастности и плотностей вуали для разных процессов практически мало отличаются между собой, при этом характер старения цветного позитивного изображения с исследованными компонентами для них является одинаковым. Вместе с тем можно наблюдать определенное различие в количественном изменении сравниваемых сенситометрических показателей разных образцов цветной позитивной пленки, что может объясняться возможными неучитываемыми различиями в их поливе. Например, если в образце прозрачной части изображения, измеренной под синим фильтром (всего

Таблица 2

Результаты сравнительного термостатного старения сенситограмм на цветной позитивной пленке, обработанной в разных процессах
Температура воздуха 80°, относительная влажность 75%, продолжительность 24 часа

Показатель	Первоначальный процесс Агфа			Процесс с двумя фиксированиями			Процесс НИКФИ		
	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный
Образец № 1									
D_3 нач — D_3 стар	0,10	0,28	0,38	0,02	0,16	0,28	0,00	0,20	0,42
D_7 нач — D_7 стар	-0,10	0,08	0,16	-0,24	0,06	0,14	-0,21	0,06	0,14
γ нач — γ стар	0,28	0,26	0,13	0,37	0,02	0,18	0,32	0,21	-0,04
D_0 нач — D_0 стар	-0,28	-0,10	0,00	-0,34	-0,06	0,00	-0,32	-0,04	0,03
Образец № 2									
D_3 нач — D_3 стар	0,12	0,12	0,10	0,02	0,12	0,16	0,12	0,10	0,06
D_7 нач — D_7 стар	0,10	0,10	0,16	—	0,06	0,12	0,04	0,08	0,10
γ нач — γ стар	0,00	0,00	-0,02	0,20	0,20	0,12	0,16	0,02	-0,08
D_0 нач — D_0 стар	-0,06	-0,02	0,00	-0,06	-0,01	0,00	-0,06	0,02	0,01
Образец № 3									
D_3 нач — D_3 стар	-0,12	0,30	0,21	-0,06	0,16	0,30	-0,16	0,24	0,26
D_7 нач — D_7 стар	-0,26	-0,08	0,00	-0,22	-0,04	0,02	-0,24	0,00	0,02
γ нач — γ стар	0,20	0,34	0,43	0,34	0,31	0,14	0,26	0,22	0,22
D_0 нач — D_0 стар	-0,19	-0,06	0,01	-0,29	-0,12	0,01	-0,31	-0,09	0,00

лишь на 0,06), то для образцов пленок № 1 и 3 оно достигает значительных величин, равных 0,2—0,3 и более.

Нельзя не отметить то обстоятельство, что в разных слоях пленки количественное изменение при старении разных по величине исходных плотностей цветного изображения является различным: при больших оптических плотностях изображения имеет место и их большее уменьшение при старении. В связи с этим выявляется существенное отрицательное влияние при старении увеличения прозрачных частей изображения и плотностей вуали, измеряемых под синим фильтром. Данное влияние усугубляется еще и тем, что дополнительное образование красновато-желтых красителей при старении цветного изображения имеет место в основном в среднем (пурпурном) слое [2].

Таким образом, различное изменение в разных слоях пленки сенситометрических показателей цветного изображения при его старении в большей степени отражается на его разбалансировке как по плотности, так и по контрасту и резко ухудшает при этом его зрительное восприятие. К таким выводам привели и визуальные наблюдения тестов цветного позитивного изображения, подвергавшихся термостатному старению вместе с сенситограммами.

Представляло интерес получить сравнительные данные о том, в какой мере может отражаться на термостатном старении цветного изображения

применение задубливания обрабатываемой пленки. В этом исследовании полученные при обработке в лабораторных условиях в процессе НИКФИ образцы сенситограмм и тестов цветного изображения на четырехслойной цветной позитивной пленке (см. выше) подвергались дополнительному дублированию. Дублирование их проводилось при 18° в течение 8 мин. в растворе алюмокалиевых квасцов (алюмокалиевые квасцы крист. — 40 г, уксуснокислый натрий — 80 г, вода — до 1 л) и в течение 5 мин. в 2%-ном растворе формалина. После дублирования исследуемые образцы пленок промывались в проточной воде в течение 12 мин. и затем высушивались при комнатной температуре. Сравнительные результаты проведенного исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты сравнительного термостатного старения сенситограмм на цветной позитивной пленке с последующим дублированием их после обработки
Температура воздуха — 80°, относительная влажность — 75%

Сроки старения и способ дублирования	$D_{\text{н нач}} - D_{\text{н стар}}$			$\gamma_{\text{н нач}} - \gamma_{\text{н стар}}$			$D_0 \text{ нач} - D_0 \text{ стар}$		
	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный
Старение 8 час.									
Без дублирования (контрольная)	0,09	0,29	0,28	0,12	0,10	0,10	-0,03	0,01	0,04
Дублирование в алюмокалиевых квасцах	0,07	0,02	0,16	0,12	0,02	0,06	-0,02	0,00	0,01
Дублирование в формалине	0,02	0,05	0,14	0,02	0,05	0,14	-0,07	0,01	0,01
Старение 24 часа									
Без дублирования (контрольная) . . .	0,11	0,39	0,63	0,27	0,23	0,25	-0,08	0,00	0,05
Дублирование в алюмокалиевых квасцах	0,10	0,13	0,43	0,12	0,08	0,12	-0,06	-0,01	0,02
Дублирование в формалине	0,03	0,13	0,40	0,26	0,16	0,16	-0,11	-0,03	-0,03

Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что дублирование цветного изображения как в алюмокалиевых квасцах, так и в формалине отражается положительно на его термостатном старении, при этом значительно уменьшается понижение оптических плотностей изображения во всех трех слоях и в особенности в среднем (пурпурном) слое. Получаемый эффект дублирования в алюмокалиевых квасцах и в формалине является, примерно одинаковым, однако в случае формалина, сравнительно с контрольным образцом, наблюдается заметное увеличение при старении плотности вуали (образование красновато-желтых красителей), что нежелательно.

Результаты выполненного исследования дают основания считать, что увеличение при дублировании жесткости желатиновых слоев, сопровождающееся уменьшением их влажности, уменьшает гидролитический распад красителей цветного изображения, и другие химические процессы, протекающие при его старении, в том числе и образование новых окрашенных веществ [2]. Вместе с тем нельзя не отметить, что, сравнительно с контрольным образцом, в случае дублирования цветного изображения формали-

ном, при старении имеет место образование повышенной красновато-желтой вуали, являющееся следствием образования при старении новых окрашенных веществ; образование аналогичной повышенной красновато-желтой вуали наблюдается и при применении предварительного дублирования формалином цветных пленок перед цветным проявлением в процессе их обработки. В продуктах гидролитического распада красителей получаются остатки цветных компонентов, содержащих группу $>C=O$. [2]. Можно предполагать, что образование при старении цветного изображения и при его дублировании формалином новых окрашенных веществ (повышенной красновато-желтой вуали) может связываться с протеканием в обоих случаях аналогичных, в химическом отношении, окислительных процессов.

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что характер термостатного старения цветного позитивного изображения, полученного при обработке цветной позитивной пленки в первоначальном процессе Агфа (с фосфатной стоп-ванной), в процессе с двумя фиксированиями и процессе НИКФИ является практически одинаковым. Происходящие при старении различные изменения в оптических плотностях и коэффициент контрастности разных слоев пленки вызывают разбалансировку цветного изображения и резко ухудшают его качество, воспринимаемое визуально. Дублирование заметно уменьшает термостатное старение. В отличие от дублирования в растворе алюмокалиевых квасцов, при дублировании в формалине, сравнительно с контрольным образцом, имеет место повышенное образование в пленке новых окрашенных веществ (красновато-желтой вуали).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Мейер. Bild und Ton, 1955, № 8, 158.
2. И. И. Левкоев, И. М. Фридман, В. С. Чельцов, В. И. Шеберстов. Успехи научной фотографии, 1955, 4, 316.
3. И. М. Фридман, К. Ф. Еременко, И. А. Соловьева, М. М. Алымова. Хим. пром-сть, 1956, № 5, 283.
4. W. T. Hanson. J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs., 1952, 58, № 3, 223.
5. Сб.: Химия и химическая технология, 1953, № 1, 175.
6. Bild und Ton, 1956, № 8, 112.
7. Н. И. Кириллов, С. М. Антонов, Г. С. Повх, Н. Е. Кирилова. Успехи научной фотографии, т. 4, 1955, стр. 269.
8. Техническая энциклопедия (1-е изд.). Справочник физических, химических и технологических величин, т. 1, стр. 83.

Таблица 1

Сенситометрические характеристики цветной негативной пленки при использовании допроявляющих растворов различного состава
Проявление 5 мин.

Сенситометрические характеристики*	Состав и pH допроявляющего раствора; время допроявления								
	Na ₂ SO ₃ 20 г/л; pH=8,8; 5 мин.			Na ₂ SO ₃ ·10H ₂ O 50 г/л; pH=5,5; 5 мин.			Na ₂ S ₂ O ₅ 2,0 г/л; pH=4,4; 3 мин.		
	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный
γ	0,68	0,62	0,65	0,77	0,65	0,72	0,88	0,83	0,77
$S'_{D_0+0,85}$	17	17	44	22	22	54	32	32	98
$S_{D_0+0,1}$	290	360	860	320	320	880	360	340	820
D_0	0,26	0,22	0,17	0,26	0,26	0,21	0,23	0,23	0,23
$D_{\max}$	2,04	1,61	1,85	2,18	1,82	2,12	2,19	1,89	2,34

* $S_{D_0+0,85}$ — критерий светочувствительности, принятый по ВТУ для цветных негативных пленок;

$S_{D_0+0,1}$ — критерий, наиболее близко, по нашему мнению, выражающий пороговую светочувствительность, независимо от значения γ .

С целью выяснения механизма допроявления были проведены специальные опыты по кинетике допроявления в 0,2%-ном растворе Na₂S₂O₅. В этих опытах одна часть сенситограмм обрабатывалась в соответствии с описанной выше методикой, на другой части сенситограмм отбеливание восстановленного серебра после фиксирования не производилось, а вместо него обесцвечивались красители цветного проявления. Эти опыты показали, что рост цветных плотностей в ходе допроявления протекает, как и при цветном проявлении, сопряженно с ростом серебряной плотности* (рис. 1). Однако этот факт еще не позволяет сделать вывод о тождественности механизма этих двух процессов, если принять во внимание отсутствие аналогии в отношении влияния pH среды на интенсивность протекания проявления и допроявления цветной негативной пленки. Факт роста цветных плотностей в допроявляющем растворе, несмотря на низкое значение pH (с изменением концентрации Na₂S₂O₅ от 0,5 до 5,0 г/л pH раствора меняется от 4,64 до 4,14), оказывается в противоречии с общепринятым мнением, что обычные цветные проявляющие вещества имеют восстанавливающие свойства лишь в щелочной среде. Грюснер [2] указывает, что в останавливающих цветное проявление растворах значения pH=5,5—6,0 рекомендуются лишь для большей гарантии и вполне достаточно значение pH около 7,0. В качестве нижней границы pH останавливающих растворов указывается значение pH=4,0, определяемое областью гидролиза красителей, который каталитически ускоряется H-ионами, способными, кроме того, в отсутствие дубителя, одновременно вызывать и гидролитическое расщепление желатины.

Как показали проведенные опыты, проявляющие свойства как диэтилпарафенилендиамина, так и этилоксиэтилпарафенилендиамина, не исчезают полностью в растворе, следующем за проявителем, даже при pH раствора, равном 3,0. Так, в случае останавливающего раствора с pH=3,0, при-

* Определялась суммарная по всем слоям пленки оптическая плотность серебра.

меняющемся в способе ЦНИИГАиК* [3], допроявление продолжается в течение примерно такого же времени, как и в растворе Na₂S₂O₅ с pH=4,4. Однако, как видно из приведенных в табл. 2 результатов, в случае раство-

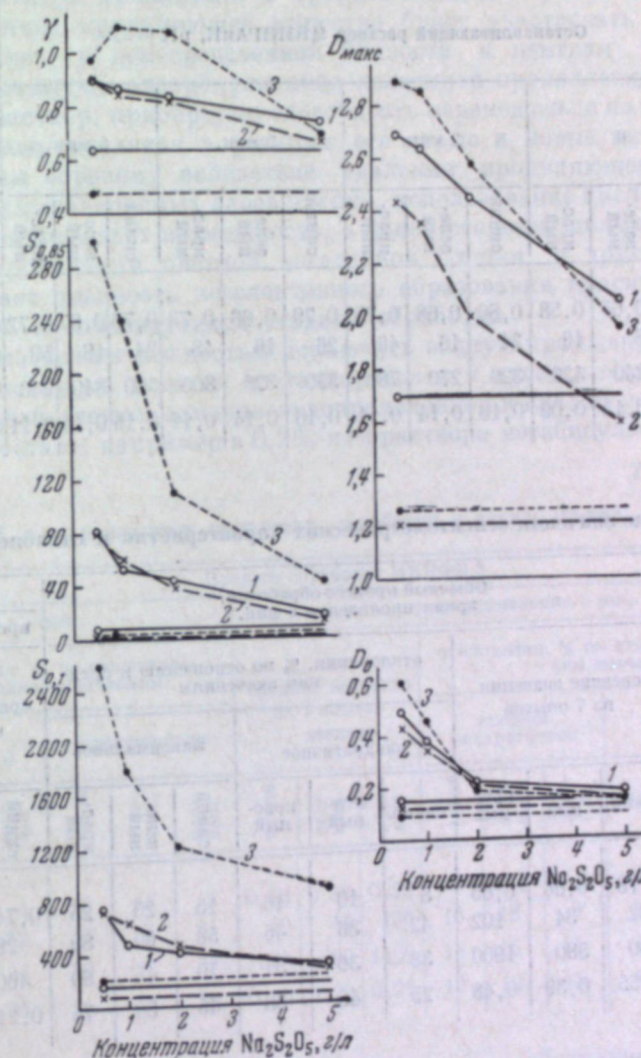


Рис. 2. Характеристики пленки ДС-2 при достижении $S_{\max}$ в допроявляющем растворе с различной концентрацией Na₂S₂O₅. Проявление 6 мин. Горизонтальные линии отвечают характеристикам, получаемым в том же процессе обработки, но без допроявления.

ра ЦНИИГАиК получаются значения S и D_0 значительно более низкие чем при останавливающем растворе Na₂S₂O₅.

Таким образом, не оспаривая того, что проявление диэтилпарафенилендиамина не может начаться при pH ниже 7,0, следует признать, что уже начавшись, оно может продолжаться и при более низких pH; это можно

* Раствор содержит Na₂SO₄·10H₂O — 50 г/л и уксусную кислоту ледяную 5 мл/л.

Таблица 2

Сенситометрические характеристики пленки ДС-2 при допроявлении в различных растворах

Состав рас- твора	Останавливающий раствор ЦНИИГАиК, pH = 3,0												0,2%-ный раствор Na ₂ S ₂ O ₃ pH=4,4		
	0			2 мин.			3 мин.			5 мин.			3 мин.		
	синий	зеле- ный	крас- ный	синий	зеле- ный	крас- ный	синий	зеле- ный	крас- ный	синий	зеле- ный	крас- ный	синий	зеле- ный	крас- ный
Время обра- ботки															
Свето- фильтр															
γ	0,78	0,65	0,58	0,80	0,68	0,78	0,79	0,66	0,73	0,76	0,67	0,72	0,85	0,84	1,12
$S_{D_0+0,85}$	18	8	16	24	16	46	26	16	48	24	18	50	60	52	155
$S_{D_0+0,1}$	240	240	420	320	270	780	350	320	800	500	340	740	680	640	1300
D_0	0,19	0,12	0,09	0,16	0,14	0,11	0,16	0,14	0,11	0,16	0,14	0,11	0,22	0,24	0,21

Средние значения сенситометрических характеристик и отклонения от сред-

Сенситометрические характеристики	Обычный процесс обработки, время проявления 6 мин.									время проявления		
	средние значения на 7 опытов			отклонения, % по отношению к средним значениям						средние значения из 7 опытов		
				среднее квадратичное			максимальное					
	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный	синий	зеленый	красный
γ	0,78	0,66	0,65	8	10	16	15	20	25	0,74	0,73	0,80
$S_{D_0+0,85}$	32	34	102	42	36	45	50	60	80	28	28	94
$S_{D_0+0,1}$	480	580	1900	38	30	37	70	45	60	460	460	1300
D_0	0,55	0,39	0,48	25	40	38	45	80	75	0,21	0,20	0,18

объяснить более или менее длительным протеканием процесса нейтрализации проявителя, пропитывающего эмульсионный слой.

В свете приведенных данных следует также признать неправильным определение обычно применяющихся кислых «останавливающих» или «прерывающих» растворов, как растворов, действие которых состоит в прекращении проявления.

В действительности механизм действия этих кислых растворов значительно сложнее и требует специального исследования. Можно все же указать, что проявляющее вещество, адсорбированное желатиной эмульсионных слоев пленки, десорбируясь в кислой среде, смещает равновесие реакции цветного проявления в сторону образования красителей и таким образом в той или иной степени компенсирует противоположную тенденцию кислой среды — уменьшать активную концентрацию парафениленди-

аминов. Этим можно объяснить и факт получения близких характеристик пленки при допроявлении в щелочном и кислом растворах. В первом случае допроявление будет протекать в основном с участием проявляющего вещества, находящегося в растворе, перенесенном пленкой из предшествующего раствора проявителя и пропитывающем эмульсионные слои, а адсорбированное проявляющее вещество будет участвовать в реакции, лишь находясь в непосредственной близости к центрам проявления. Во втором же случае адсорбированное желатиной проявляющее вещество, переходя в раствор, приобретает способность перемещаться по всему эмульсионному слою, вовлекая в реакцию все новые и новые центры проявления. Таким образом, вследствие удаления проявляющего вещества из желатины эмульсионных слоев пленки, использование кислого допроявляющего раствора дает возможность, с одной стороны, получить нужную степень допроявления цветной негативной пленки, с другой стороны, предотвращает опасность неселективного образования красителей (вуалеобразования) на последующих стадиях обработки.

Все это позволяет полностью исключить водную промывку после проявления, вносящую элемент нестандартности в процесс обработки цветной негативной пленки, заменив ее допроявлением в кислом растворе определенного состава, например в 0,2%-ном растворе метабисульфита натрия.

Таблица 3

них значений при различных процессах обработки в случае пленки ДС-2

Процесс обработки НИКФИ-3														
5 мин.						время проявления 6 мин.								
отклонения, % по отношению к средним значениям						средние значения из 7 опытов			отклонения, % по отношению к средним значениям					
среднее квадратичное			максимальное			среднее квадратичное			среднее квадратичное			максимальное		
синий	зеле-ный	крас-ный	синий	зеле-ный	крас-ный				синий	зеле-ный	крас-ный	синий	зеле-ный	крас-ный
9	6,5	4	19	14	5	0,88	0,83	0,99	7	8,5	7,5	14	12	12
19	12	12	20	14	21	50	44	150	16	18	9	20	32	20
19	22	24	30	26	37	580	580	1400	15	15	14	21	22	26
10	12	24	14	20	39	0,23	0,22	0,21	12	12	15	17	18	24

Процесс обработки цветной негативной пленки, — обозначим его процесс НИКФИ-3, — проводится при этом следующим образом:

1. Цветное проявление 6—8 мин., 18°C
2. Допроявление 3 мин., 18°
3. Фиксирование 8 мин., 18°
4. Отбеливание 7 мин., 18°
5. Промывка 20 мин., 4—20°

Состав проявляющего, фиксирующего и отбеливающего растворов приводился в [1].

В табл. 3 приводятся данные сопоставления обычного процесса обработки с водной промывкой после проявления и процесса НИКФИ-3, полученные в серии параллельных опытов на пленке ДС-2.

Из этих данных следует, что процесс НИКФИ-3 дает по сравнению с обычным процессом некоторое снижение светочувствительности (наиболее заметное в нижнем слое, — порядка 30%) и значительное уменьшение оптической плотности вуали — в 2 раза и более. Хотя несколько более низкая светочувствительность, получаемая в процессе НИКФИ-3, является его существенным недостатком, ему все же следует отдать предпочтение перед обычным процессом, вследствие его основного преимущества — возможности соблюдения постоянства условий обработки, а отсюда — хорошей воспроизводимости получаемых результатов.

Данные табл. 3 показывают, что расхождение результатов отдельных опытов значительно меньше в процессе НИКФИ-3, а отклонения S и D_0 от средних значений, как средние, так и максимальные из встречающихся в данной серии опытов, для процесса НИКФИ-3 в 1,5—4 раза меньше, чем для обычного процесса.

Использование допроявляющего раствора, содержащего метабисульфит натрия, дает хорошие результаты и с этилоксиэтилпарафенилендиаминном. Однако в этом случае благоприятное соотношение продолжительности проявления и допроявления будет несколько иным, чем в случае диэтилпарафенилендиамина.

Выводы

1. С целью нахождения условий допроявления, полностью поддающихся регулированию, была исследована кинетика процесса допроявления в растворах ряда солей минеральных кислот и их смесей. Установлено, что допроявление цветной негативной пленки принципиально возможно в растворах солей в достаточно широком интервале значений pH, примерно от 9,0 до 3,0.

2. Допроявление предпочтительнее проводить в кислой среде, так как благодаря удалению проявляющего вещества из эмульсионных слоев пленки (вследствие образования соли проявляющего вещества, менее адсорбирующейся желатиной, чем основание), предотвращается опасность вуалеобразования на всех последующих стадиях обработки. По той же причине, по-видимому, при допроявлении в кислом растворе с pH = 4,5 можно получить такие же характеристики пленки, что и в щелочном растворе с pH около 9,0.

3. Полученные данные свидетельствуют о неправомерности представления о так называемых останавливающих растворах как о растворах, в которых полностью прекращается проявление.

4. На основании проведенных исследований разработан способ обработки цветной негативной пленки с кислой допроявляющей ванной (0,2%-ный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) вместо водной промывки после проявления диэтилпарафенилендиаминном (процесс НИКФИ-3) или этилоксиэтилпарафенилендиаминном (процесс НИКФИ-4). Этот способ обеспечивает возможность стандартизации, что обуславливает лучшую воспроизводимость результатов, чем в процессах с водной промывкой после проявления. Светочувствительность при обработке, согласно предлагаемому способу, несколько ниже (на 20—30%), а цветная вуаль приблизительно в 2 раза меньше, чем при обычном способе обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ц. С. Арнольд. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 182.
2. T. Grüssner. Bild und Ton, 1956, № 12, 322.
3. В. Я. Михайлов. Труды ЦНИИГАиК, 1955, вып. 107, 39.

Г. Д. ЛИТОВЧЕНКО, С. А. ШИПИЦЫН

К ВОПРОСУ О КОНСЕРВАЦИИ ПРОЯВИТЕЛЕЙ

Еще в 1921 г. Дезальм [1] указал на применение солей олова для сохранения проявителей. Он приготовил раствор из 5 г хлористого олова и 7 г виннокаменной кислоты, растворенных в 30 мл воды при 35°. Добавление этого раствора в проявитель позволяло лучше сохранить его: парааминофеноловый проявитель, приготовленный в 1912 г. и хранившийся в закрытом сосуде, оставался бесцветным и хорошо сохранился до 1921 г. Недавно было опубликовано небольшое сообщение [2] о консервации проявителей введением в них 5 г хлористого олова на 1 л проявителя. Однако в приведенной литературе констатировался лишь факт консервации проявителей, но систематического исследования свойств консервируемых проявителей проведено не было.

Настоящая работа представляет попытку экспериментально изучить свойства консервированных проявителей с использованием в качестве консервирующего вещества хлористого олова.

Для исследования были взяты следующие проявители:

Метолгидрохиноновый		Парааминофеноловый	
Метол	1 г	Сульфит натрия крист.	120 г
Сульфит натрия крист.	52 г	Парааминофенол	20 г
Гидрохинон	5 г	Поташ	80 г
Сода безв	20 г	Бромистый калий	0,5 г
Бромистый калий	1 г	Вода	до 1 л
Вода	до 1 л		

После приготовления растворов их объемы делились пополам, и в одну из каждых двух порций вводилось хлористое олово в количестве 5 г на 1 л.

В целях ускорения процессов окисления проявители хранились в открытых банках, имеющих одинаковую свободную поверхность. Для создания одинаковых условий окисления отношение объема к свободной поверхности жидкости поддерживалось постоянным, равным 4. Чтобы концентрация проявителя не изменялась вследствие испарения, в проявители добавлялась дистиллированная вода, так что указанное отношение оставалось постоянным.

Для изучения истощаемости и сохраняемости проявителей использовались репродукционные штриховые изохроматические фотопластины со светочувствительностью 8 единиц ГОСТ.

Пластины 4—5 см² экспонировались через ступенчатый клин. Засветка производилась светом лампы в 6 в, мощностью 21 вт, помещенной в большом ящике с черной внутренней поверхностью на большой высоте.

Напряжение, подаваемое на лампу, поддерживалось равным 4,4 в. Выдержка равнялась 5 сек. Проявление в метолгидрохиноновых проявителях проводилось 4 мин., а в парааминофеноловых — 8 мин. Температура проявления поддерживалась 17°. Исследование проявителей велось по трем направлениям:

1) на сохраняемость и истощаемость одновременно; 2) на длительность хранения; 3) на истощаемость в процессе проявления.

Наряду с изучением проявляющих свойств проявителей, исследовались также спектры поглощения проявляющих растворов. Изменение спектров поглощения проявителей со временем изучалось на спектрофотометре СФ-2М, позволяющем получить кривые пропускания для видимой области спектра. Максимум поглощения обнаружить не удалось; полагаем, что он лежит в ультрафиолетовой области спектра.

Приготовление консервируемых проявителей состояло, как было указано выше, в добавлении к готовому раствору хлористого олова. При этом выпадал осадок белого цвета. Спектрографический эмиссионный анализ осадка показал, что он в значительной степени состоит из олова.

Интересно отметить, что свежеприготовленные проявители с хлористым оловом проявляют как освещенную, так и неосвещенную части пластинки, причем последнюю несколько сильнее, чем слабо освещенную.

Указанным свойством неселективного проявления парааминофеноловый проявитель обладал более 2 суток, а метолгидрохиноновый — несколько часов. Замечено, что из хранившихся в одинаковых условиях метолгидрохинонового и парааминофенолового проявителей быстрее истощается первый, который имеет меньшее время свойства неселективного проявления.

Исследование на сохраняемость и одновременно истощаемость проводилось следующим образом. В проявителях с хлористым оловом и в контрольных проявителях через 2—3-дневные интервалы проявлялись экспонированные в указанных условиях одинаковое количество пластинок. Оказалось, что обычные проявители приходят в негодность скорее, чем консервированные.

На рис. 1 и 2 показано изменение коэффициента контрастности γ , определяемого из семейства характеристических кривых, в зависимости от времени хранения проявителей.

Изменение оптической плотности, соответствующей некоторой определенной ступени клина, показано на рис. 3 и 4.

Как видно, проявляющая способность для обычных и консервированных проявителей различна. Первоначально большую оптическую плотность дает обычный проявитель, но со временем хранения это потемнение убывает скорее, чем у консервированного проявителя. Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что парааминофеноловый проявитель консервируется лучше по сравнению с метолгидрохиноновым.

После каждого проявления производилась запись кривых пропускания растворов на спектрофотометре. Воспроизводимость измерений контролировалась по фильтру № 1, кривая которого приведена в паспорте прибора.

Как показывают приведенные кривые (рис. 5), по мере истощения и окисления проявителя, пропускание уменьшается главным образом в области 400 мкм, что явно выражается в изменении окраски проявителя. Появление окраски у неконсервированного проявителя происходит значительно раньше. Консервированные проявители в течение года хранения в закрытой посуде почти не изменили окраски.

Особый интерес представляет изучение изменения пропускания про-

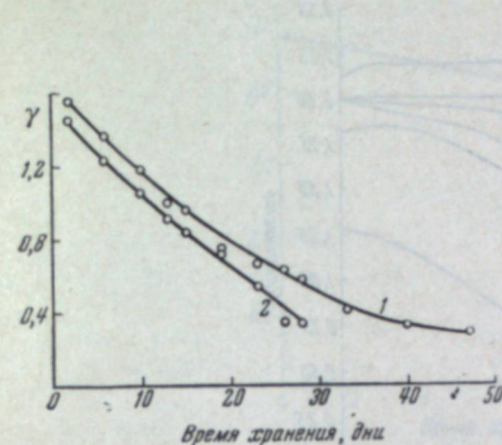


Рис. 1. Изменение коэффициента контрастности в зависимости от времени хранения при проявлении в метолгидрохиноновом проявителе:

1 — консервированный; 2 — обычный.

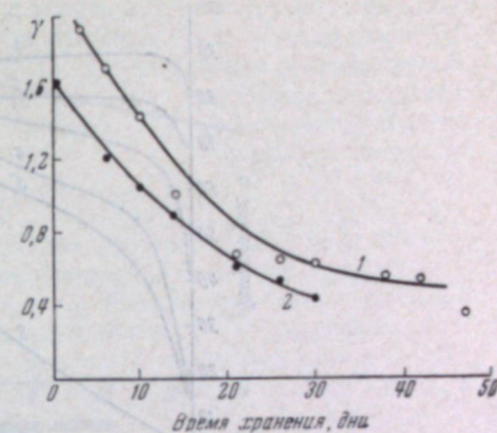


Рис. 2. Изменение коэффициента контрастности при проявлении в парааминофеноловом проявителе:

1 — консервированный; 2 — обычный.

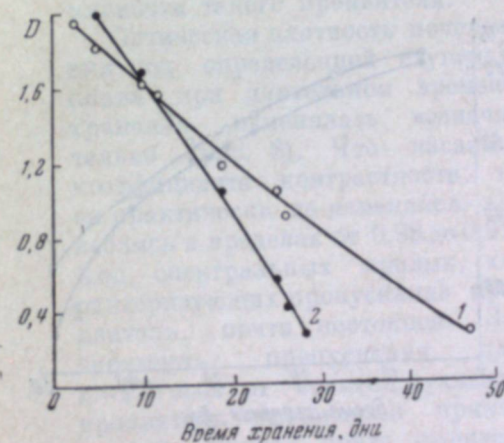


Рис. 3. Изменение оптической плотности определенной ступени при проявлении в метолгидрохиноновом проявителе:

1 — консервированный; 2 — обычный.

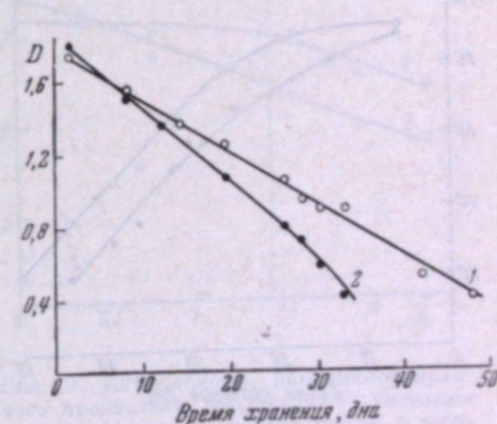


Рис. 4. Изменение плотности определенной ступени при проявлении в парааминофеноловом проявителе:

1 — консервированный; 2 — обычный.

явителей для определенной длины волны, где это изменение довольно сильно выражено и надежно регистрируется прибором. Нами в качестве

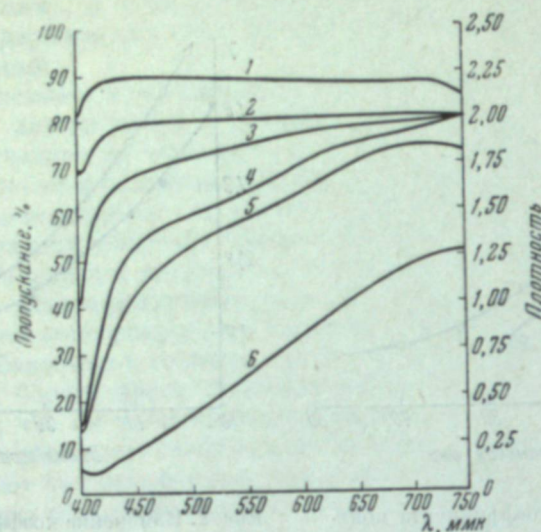


Рис. 5. Спектральные кривые пропускания неконсервированного метолгидрохинонового проявителя, полученные для разных сроков хранения.

1 — 1 день; 2 — 10 дней; 3 — 19 дней; 4 — 30 дней; 5 — 35 дней; 6 — 42 дня.

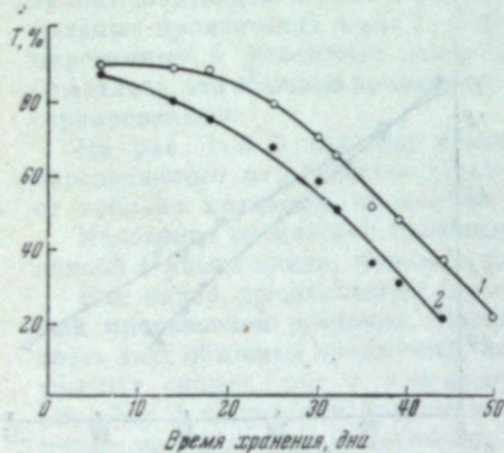


Рис. 6. Изменение пропускания метолгидрохинонового проявителя в области $\lambda = 420$ мкм после разных сроков хранения:

1 — консервированный; 2 — обычный.

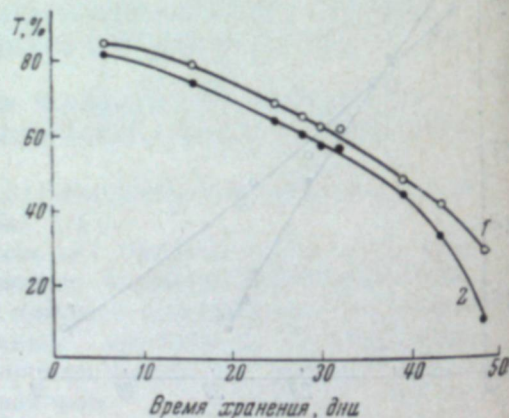


Рис. 7. Изменение пропускания парааминофенолового проявителя в области $\lambda = 420$ мкм после разных сроков хранения.

— консервированный; 2 — обычный.

таковой была взята длина волны $\lambda = 420$ мкм и построены графики (рис. 6 и 7), устанавливающие связь между пропусканием и временем хранения.

Для изучения влияния времени хранения консервированных проявителей в закрытой посуде брались его небольшие порции, в которых через

длительные промежутки времени проявлялись пластинки, экспонированные в указанных условиях. Отработанный проявитель выливался.

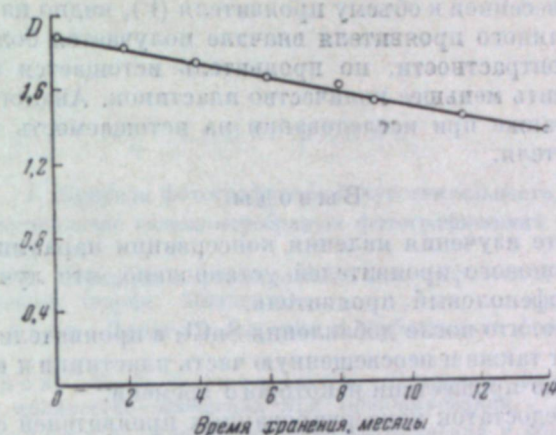


Рис. 8. Изменение оптической плотности при проявлении парааминофеноловым консервированным проявителем, хранящимся в закрытом сосуде, за 15 мес.

Для примера опишем консервацию парааминофенолового проявителя. Оказалось, что характеристические кривые для периодов времени 3, 5, 8, 10, 11, 12 и 14 мес. смещаются незначительно, что позволяет сделать вывод об очень хорошей сохранности такого проявителя.

Оптическая плотность почернения под определенной ступенью клина при длительном времени хранения изменялась незначительно (рис. 8). Что касается коэффициента контрастности, то он практически не изменялся, колеблясь в пределах от 0,98 до 0,91. Ход спектральных кривых, характеризующих пропускание проявителя, почти постоянен. Зависимость пропускания для $\lambda = 420$ мкм от времени хранения проявителя выражается прямой линией, идущей почти горизонтально для длительного периода хранения, 15 мес.

Исследование на истощаемость было проведено за 3 часа опыта.

Для анализа было взято по 60 мл обычного и консервируемого парааминофеноловых проявителей. Перед работой проявители выстаивались в течение 3 дней. Свободная поверхность кювет была около 80 см². Вначале проявлялись контрольные экспонированные пластинки, потом проявлялись большие площади засвеченной эмульсии в обеих кюветах; после этого

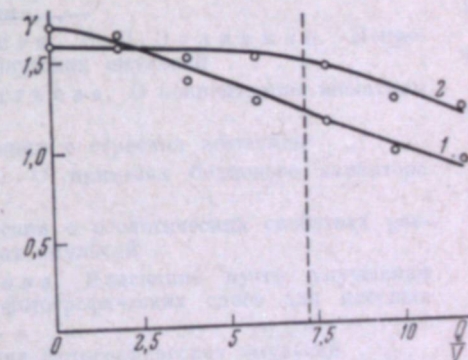


Рис. 9. Истощаемость парааминофенолового проявителя, выраженная уменьшением коэффициента контрастности в зависимости от отношения площади проявленных пластинок к объему проявителя.

1 — консервированный; 2 — обычный. Пунктир соответствует норме проявленной площади, принятой для данного проявителя.

вновь проявлялись контрольные пластинки — до истощения проявителя. Изменение проявляющей способности, выраженное изменением коэффициента контрастности в зависимости от величины площади проявленной эмульсии (Q), отнесенной к объему проявителя (V), видно из рис. 9. В случае консервированного проявителя вначале получается большее значение коэффициента контрастности, но проявитель истощается быстрее, т. е. позволяет проявить меньшее количество пластинок. Аналогичные результаты получены также при исследовании на истощаемость метолгидрохинонового проявителя.

Выводы

1. В результате изучения явления консервации парааминофенолового и метолгидрохинонового проявителей установлено, что лучше консервируется парааминофеноловый проявитель.

2. Установлено, что после добавления SnCl_2 в проявители они первоначально проявляют также и неосвещенную часть пластинки и начинают нормально работать по прошествии некоторого времени.

3. Основным недостаток консервированных проявителей состоит в том, что уменьшается площадь проявляемой эмульсии по сравнению с обычными проявителями. Однако в результате консервации сохраняемость увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Desalme. Bull. soc. franç. phot., 1921, № 8, 192.
2. Советское фото, 1957, № 1.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Природа фотографической чувствительности.

Изготовление галогосеребряных фотографических слоев

К. В. Чибисов. Природа и формирование фотографической чувствительности (по поводу теории Митчелла)	3
В. И. Шеберстов. Процессы старения и стабилизации фотографических слоев	25
С. М. Соловьев, В. А. Дмитриева. Старение фотографических эмульсий и количество освещения при экспонировании	50
К. В. Вендровский. Влияние условий изготовления и обработки фотографических слоев на отклонения от закона взаимозаместимости	57
Ю. Ш. Мошковский. О влиянии химической сенсibilизации на светочувствительность фотографических эмульсий при низких интенсивностях освещения	77
И. Р. Протас, Ю. А. Кракау, П. Т. Сидоренкова. Роль ионов родана при химической сенсibilизации фотографических эмульсий золотом	87
И. А. Новиков, Н. С. Гафурова. Изучение влияния тиосульфата натрия на фотографические свойства эмульсий, сенсibilизированных золотом	96
И. А. Новиков. Об изменении дисперсности мелкозернистых эмульсий в процессе химического созревания	103
Н. И. Кириллов, Ю. Г. Чикишев, В. Л. Зеликман. Непрерывные процессы синтеза фотографических эмульсий	109
В. Л. Зеликман, Е. Б. Кондратьева. О концентрации желатин в первом созревании	115
С. М. Леви. Современные представления о строении желатин	120
Е. А. Зимкин, С. П. Пароник. О примесях белкового характера в фотографической желатине	134
С. М. Леви. Современные представления о реологических свойствах растворов желатин и фотографических эмульсий	137
В. М. Уварова, В. А. Мыльцева. Изыскание путей улучшения структурно-механических свойств фотографических слоев для ядерных исследований	150
В. Л. Зеликман. Способы дублирования фотографических эмульсий	161
С. М. Леви. Действие смачивателей в смесях и при многослойных поливах	170
М. Ф. Родичева. Элементарный состав ядерных фотографических эмульсий	178

II. Оптическая сенсibilизация и гиперсенсibilизация

А. В. Б о р и н. Исследование концентрационного эффекта при оптической сенсibilизации фотографических эмульсий	183
К. И. Покровская. Исследование реакции взаимодействия меропанинов с ионами серебра в растворе	191
С. М. Соловьев. Гиперсенсibilизация инфрахроматических слоев	201
С. М. Соловьев, Н. М. Парфенова. Способы повышения стабильности гиперсенсibilизированных инфрахроматических пленок	210

III. Химико-фотографическая обработка светочувствительных слоев

Ю. И. Б у к и н.	Исследование местных эффектов проявления и их влияния на качество киноизображений	219
Н. И. Кириллов, А. М. Войцеховская, Н. Е. Кириллова.	Исследование стабильности рабочих отбеливающих растворов, используемых в процессах НИКФИ	231
Н. И. Кириллов, А. М. Войцеховская, Н. Е. Кириллова.	Применение различных фиксирующих растворов в процессах НИКФИ	236
Н. И. Кириллов, А. М. Войцеховская, Н. Е. Кириллова.	Исследование термостатного старения цветного изображения на многослойной пленке, обработанной в разных процессах	240
Ц. С. Ариольд.	К вопросу о допроявлении многослойной цветной негативной пленки	246
Г. Д. Литовченко, С. А. Шипицын.	К вопросу о консервации проявителей	253

Опечатки и исправления

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
32	15 сн.	сенсibilизирующее	стабилизирующее
53	5—6 сн.	в воздухе	и воздуха
118	16 сн.	объясняется условиями	объясняет условия
123	Табл. 2	желатинны аминокислоты	желатинны, с аминокислоты
»	10 сн.	— (CH) ₄ —	— (CH) ₄ —
»	4 сн.	(CH ₂)COOH	— (CH ₂) ₂ COOH
»	2 сн.	глутаконовой	глутаминовой
133	ссылка 67	Taunders	Saunders
145	24 сн.	η ₁ —	η ₀ —
147	Подпись к рис. 6	16%-ный	10%-ный
174	Табл. 4	v ₁₀	u ₁₀
			16
			12
			10
			14
194	Подпись к рис. 4	5-метилтимедиазола	5-метилтиадиазола
236	15 сн.	миллиметрах	миллилитрах
249	5 сн.	останавливающим	допроявляющем

Успехи научной фотографии

Том VII

Утверждено к печати Комиссией по научной фотографии и кинематографии при Отделении химических наук Академии наук СССР

Редактор издательства К. И. Мархилевич. Технический редактор Г. С. Симкина

РИСО №-1-23В. Сдано в набор 24/XI 1959 г. Подписано к печати 29/II 1960 г. Формат бум. 70×108¹/₁₆. Печ. л. 16,25—22,26 усл. печ. л. Уч.- изд. л. 20,2. Тираж 1800 экз. Т-03505. Изд. № 3757. Тип. зан. № 2482.

Цена 14 р. 15 к.

Издательство Академии наук СССР, Москва, Б-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

Успехи научной фотографии, т. VII

