

17-1336
13

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

XIII

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
КОМИССИЯ ПО ХИМИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

том XIII

ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА
ФОТОКИНОМАТЕРИАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Ленинград · 1968

323589

Писать разборчиво

17-1336

323589

Посвящается заслуженному деятелю
науки и техники РСФСР члену-
корреспонденту Академии наук СССР
**КОНСТАНТИНУ ВЛАДИМИРОВИЧУ
ЧИБISOVУ**

Редакционная коллегия:

член-корр. АН СССР **К. В. Чибисов**, канд. хим. наук **С. А. Бонгард**, докт. хим. наук проф. **Ю. Н. Гороховский** (отв. редактор),
канд. техн. наук **Г. В. Дерстуганов**, докт. техн. наук проф.
Н. И. Кириллов (отв. редактор), канд. техн. наук **Л. П. Крылов**,
докт. хим. наук проф. **Г. П. Фиерман** и докт. техн. наук
проф. **В. И. Шеберстов**

ОТ РЕДАКЦИИ

В настоящем томе «Успехов научной фотографии» рассматривается проблема химико-фотографической обработки светочувствительных материалов. Как и большинство предшествующих томов этого неперiodического издания, он представляет собой труды очередного (17-го) совещания по научной фотографии, одного из почти ежегодно созываемых Комиссией по химии фотографических процессов АН СССР совещаний такого рода. Это совещание, проходившее в Москве 1—4 июня 1965 г., является вторым, специально посвященным химико-фотографической обработке; первое совещание проходило в 1954 г., и его труды опубликованы в IV томе «Успехов научной фотографии», изданном в 1955 г.

Впервые в практике данных сборников удалось собрать для издания почти все доклады, прочитанные на совещании.

Этот том посвящается крупнейшему ученому в области научной фотографии, члену-корреспонденту АН СССР **К. В. Чибисову**, 70 лет со дня рождения которого исполнилось 1 марта 1967 г.

Воспитанник славного Московского университета, **К. В. Чибисов** посвятил всю свою пятидесятилетнюю творческую жизнь разработке ряда проблем теории фотографических процессов и фотографической техники, их популяризации и подготовке специалистов для них. Этими проблемами были фотографическая сенситометрия и аэрофотография, химия фотографических эмульсий и химико-фотографическая обработка светочувствительных материалов, наконец, природа фотографической чувствительности галоидного серебра.

Создатель общезвестного принципа рационального состава для аэропленок («проявитель Чибисова») и автор уникального для своего времени (1930 г.) микрокинематографического исследования процесса проявления, основатель (1929 г.) и на протяжении ряда лет руководитель химического отдела Научно-исследовательского кинофотоинститута, автор исчерпывающего обзора по основным закономерностям фотографического процесса и теории сенситометрии («Теория фотографических

323589

Центральная научная
Библиотека
Академии наук Киргизской ССР

процессов», т. 1, 1936 г.), общепризнанный авторитет по химии фотографических эмульсий и природе их светочувствительности (взгляды и результаты многочисленных исследований его обобщены в монографии «Основные проблемы химии фотографических эмульсий», 1962 г.), основатель в 1948 г., совместно с Т. П. Кравцем, и бессменный председатель Комиссии по научной фотографии и кинематографии (ныне Комиссии по химии фотографических процессов) АН СССР, глава единственной в СССР университетской кафедры по научной и учебной фотографии и кинематографии (МГУ), основатель (1956 г.) и бессменный главный редактор «Журнала научной и прикладной фотографии и кинематографии» — таков далеко не полный перечень, дающий представление о К. В. Чибисове как ученом, организаторе, педагоге и общественном деятеле, известном своей большой энергией, широтой взглядов и благожелательностью.

I. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

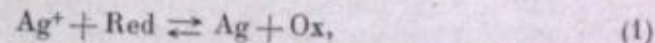
В. И. ШЕБЕРСТОВ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОЯВИТЕЛЕЙ НА ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СЛОИ

§ 1. Общие сведения о механизме избирательного действия проявителей на фотографические слои

Когда в 1835 г. Дагерр впервые обнаружил возможность проявления скрытого фотографического изображения [1], было сделано одно из наиболее важных открытий, предопределивших развитие фотографической техники. Можно с уверенностью сказать, что современные фотография и кинематография без фотографического проявления не могли бы существовать.

Что же представляет собой фотографическое проявление? Это своеобразный процесс весьма мощного усиления первоначальных результатов действия лучистой энергии на фотографический слой. Приблизительный подсчет показывает [2], что фактор этого усиления равен 10^{10} . Следовательно, если бы проявления не было, выдержки или освещенности при фотографировании пришлось бы увеличивать в миллиарды раз по сравнению с ныне применяемыми. В химическом отношении проявление — окислительно-восстановительная реакция, в процессе которой серебро переходит из ионного состояния в атомарное:



где Red — исходная и Ox — окисленная формы проявляющего вещества. Эта реакция протекает в гетерогенной системе и катализируется центрами скрытого изображения и растущими в процессе проявления зародышами серебра.

Указанное усиление первоначальных результатов действия лучистой энергии возможно лишь при условии избирательного действия проявителей на фотографические слои, т. е. при условии, что восстановление серебра на участках слоя, подвергнутых действию лучистой энергии, протекает с большей скоростью, чем на неэкспонированных участках. Понятно в связи с этим, что для теории фотографического проявления имеет первостепенное значение вопрос о механизме избирательного проявления фотографических слоев.

Рассмотрение указанного вопроса в большой степени сводится к истолкованию механизма каталитического действия в процессе проявления

серебряных зародышей. Действительно, избирательный характер проявления слоя, т. е. более быстрое проявление экспонированных участков по сравнению с неэкспонированными, является в конечном результате следствием того, что частицы скрытого изображения и растущие на их основе зародыши серебра ускоряют (катализируют) проявление эмульсионных зерен. В связи с этим значительная часть данного обзора (§§ 2—6), как и ранее опубликованные работы автора [3, 4], посвящены рассмотрению механизма каталитического действия серебряных зародышей в процессе проявления. Однако этим задача исследования не ограничивается.

Фотографический слой представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из множества галогенидо-серебряных кристаллов, на поверхности и в объеме которых расположены центры скрытого изображения и скрытой вуали различных размеров и различной активности. Каталитическое действие этих центров непосредственно относится к восстановлению серебра отдельного эмульсионного кристалла. Но поведение и свойства фотографического слоя в целом определяются проявлением не одного эмульсионного зерна, а по меньшей мере двух больших их совокупностей (зерен изображения и зерен вуали). Надо иметь в виду при этом, что поведение всего слоя зачастую не повторяет поведения и свойств отдельного эмульсионного зерна. Типичным примером могут служить различия кинетики проявления зерна и слоя; в то время как зерно проявляется по автокаталитическому закону, проявление слоя протекает, за исключением самого начального, очень короткого периода, с убывающей во времени скоростью. Очевидно, здесь механизм катализа восстановления серебра из экспонированных зерен и из зерен вуали одинаков.

В самом деле, если даже представить, что центры скрытой вуали по физической природе отличаются от серебряных центров скрытого изображения, то, как только проявление началось, на центрах скрытой вуали отлагаются атомы серебра и после трех-четырех элементарных химических актов, выражаемых уравнением (1), центр вуали по физической природе уже не отличается от центра скрытого изображения. Следовательно, различия скоростей проявления экспонированных и неэкспонированных участков слоя определяются в основном не различиями механизма катализа проявления зерен изображения и вуали, а некоторыми другими факторами. Как показано ниже (§§ 7—9), решающее значение здесь имеют различия кинетики формирования активных центров проявления на экспонированных и неэкспонированных зернах и в связи с этим различия энергии активации проявления экспонированных и неэкспонированных участков фотографического слоя.

§ 2. Центр проявления — частица гетерогенного катализатора

Все известные теории, трактующие механизм катализа проявления экспонированных эмульсионных зерен, можно разделить на две группы. К первой мы относим теории, согласно которым серебряный зародыш не является по существу катализатором в современном понимании этого слова, так как он не участвует в химической реакции проявления, а его действие сводится к некоторому побочному, чисто физическому влиянию на суммарный ход проявления. Типичной для этой группы является теория пересыщения, развитая Оствальдом, Шаумом и др. (см., например, [5, 6]). Ко второй группе мы относим теории, согласно которым серебряный зародыш центра проявления — это частица гетерогенного катализатора, участвующего в химической реакции проявления и специфически действующего на скорость ее протекания.

Теории первой группы, способные объяснить многие факты фотографического проявления, не могут тем не менее удовлетворительно истолковать механизм избирательного действия проявителей на фотографические слои. Наибольшие и притом непреодолимые трудности эти теории испытывают при попытках объяснить различия селективности проявления при использовании различных проявляющих веществ и различия температурных коэффициентов проявления изображения и вуали (подробнее об этом см. в [4]).

Не только эти обстоятельства, но и все современное развитие теории гетерогенных процессов убеждает нас в том, что представления о действии центров проявления как о чисто физическом действии недостаточны для объяснения механизма избирательного проявления. Мы неизбежно приходим к представлению о центре проявления, как о частице гетерогенного катализатора, принимающего участие в химической реакции проявления и ускоряющего ее по тому или другому механизму.

Из того обстоятельства, что центр проявления — частица гетерогенного катализатора, следуют, согласно современным представлениям химической кинетики, два заключения: 1) на серебряных зародышах центров проявления должна иметь место адсорбция хотя бы одного из реагирующих веществ и 2) серебряные зародыши должны снижать энергию активации реакции проявления.

В какой степени фактически оправдываются эти заключения, мы рассмотрим ниже (§§ 4—6). Прежде всего необходимо выяснить, какую стадию реакции проявления катализирует центр проявления.

§ 3. Стадия химической реакции, катализируемая центром проявления

Химическая реакция проявления складывается по меньшей мере из двух стадий: 1) отдача электронов проявляющим веществом серебряному зародышу центра проявления (стадия окисления проявляющего вещества) и 2) нейтрализация электронами ионов серебра (стадия восстановления серебра).

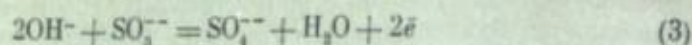


где Red и Ox — уже известные обозначения; a — малое целое число (1 или 2).

Какую же из этих стадий катализирует центр проявления?

Еще в 1921 г. Фольмер [7] показал, что серебро способно катализировать окисление проявляющих веществ. Позднее [8] было показано, что серебро катализирует окисление проявляющих веществ и не оказывает влияния на скорость окисления непроявляющих изомеров (например, резорцина). Эти результаты, очевидно, обнаруживают известную аналогию между окислением органических соединений кислородом и процессом проявления: в обоих случаях каталитическое действие серебра распространяется на одну и ту же группу веществ. На основании этого был сделан вывод [8], что в процессе проявления серебро катализирует стадию отдачи электронов проявляющим веществом (2a), поскольку в опытах окисления и в процессе проявления первая стадия одна и та же, а вторая стадия (2b) в опытах окисления отсутствовала. В пользу сделанного вывода говорят также следующие факты.

Известно, что проявляющая способность вещества и скорость проявления не связаны непосредственно с окислительно-восстановительным потенциалом системы. Так, например, нормальный потенциал системы



тот же (0.93 в), что и щелочного раствора станиита натрия [9, 10], но сульфит натрия не проявляет, а станиит натрия проявляет энергично и неселективно. Потенциал резорцина, согласно [10], лежит между величинами потенциалов парааминофенола (0.3 в) и гидрохинона (0.1 в), но резорцин не проявляет. Если взять системы, способные проявлять, то и здесь не удается установить той закономерности, что при одинаковых значениях потенциала различные проявители проявляют с одинаковой скоростью. Рейндерс [11], например, наблюдал, что при постоянных значениях потенциала и продолжительности проявления были получены в разных проявителях очень различные оптические плотности (от 0.1 до 2.8). Правда, Фаерман [12] наблюдал, что проявители с проявляющими веществами, близкими по строению, приведенные к одинаковым значениям потенциала, проявляли почти одинаково, но он же указал, что при работе с проявляющими веществами, существенно отличающимися по строению, при равных потенциалах скорость проявления различна.

Указанные результаты вполне закономерны, так как термодинамическая величина (потенциал системы) не может служить в общем случае мерой кинетической характеристики системы точно так же, как степень отклонения системы от равновесного состояния еще не является универсальной мерой скорости реакции. Скорость любой реакции определяется не только степенью отклонения системы от равновесного состояния, но и потенциалом системы, но в значительной степени также механизмом электронных переходов, ведущих к превращению одного вещества в другое, и, следовательно, энергетическим барьером на пути этих переходов, характеризуемым величиной энергии активации процесса. Существенную роль при этом играет различная активность гетерогенного катализатора (в нашем случае — зародышей серебра) по отношению к проявляющим веществам различного строения.

Приведенные выше результаты представляют интерес не только с точки зрения чисто термодинамического описания процесса проявления, но и с точки зрения химической кинетики и катализа.

То обстоятельство, что проявляющие вещества различного строения при одинаковом потенциале проявляют с различной скоростью, указывает, что механизм электронных переходов и, очевидно, энергия активации процесса в различных случаях различны. Это говорит о том, что серебро катализирует стадию окисления проявляющего вещества (2а), а не стадию восстановления серебра (в противном случае все проявители при одинаковых потенциалах проявляли бы с одинаковой скоростью).

Представляют интерес, далее, работы Енике с сотрудниками [10, 13], построившими гальванический элемент на основе проявительной системы, в котором стадия отдачи электронов восстановителем серебряному электроду (анодный процесс) и стадия восстановления серебра (катодный процесс) пространственно разделены. Опыты показали, что восстановители с проявляющими свойствами окисляются только на аноде, а не проявляющие либо действуют непосредственно на галогенид серебра, либо характеризуются очень малой скоростью анодной реакции, что относится, в частности, к резорцину. Другими словами, резорцин очень медленно отдает электроны серебру, и, следовательно, серебро не катализирует окисления резорцина; этот результат хорошо совпадает с нашим наблюдением [8], упоминавшимся выше.

Приведенные результаты не только подтверждают мысль, что серебро катализирует стадию окисления проявляющего вещества, но и позволяют сделать предположение, что энергия активации катодного процесса фотографического проявления мала, а энергия активации анодного процесса велика; роль центра проявления, согласно этой концепции, заключается в снижении энергии активации анодного процесса.

§ 4. Энергия активации фотографического проявления

Выше уже было сказано (§ 2), что если центр проявления действительно частица гетерогенного катализатора, он должен снижать энергию активации фотографического проявления. Но из этого следует, что проявление экспонированных эмульсионных зерен и, значит, экспонированных участков слоя должно протекать с меньшей энергией активации, чем неэкспонированных зерен и участков слоя. Было высказано предположение (§ 3), что центр проявления снижает энергию активации анодного процесса, т. е. энергию активации окисления проявляющего вещества. Тогда при использовании различных проявляющих веществ, в особенности существенно различающихся по химической структуре, снижение энергии активации при действии одних и тех же серебряных частиц должно быть существенно различным. В связи с этим естественно предположить, наконец, что различная степень селективности проявления различными проявляющими веществами связана с различной степенью снижения энергии активации фотографического проявления.

В какой же мере эти предпосылки и выводы подтверждаются экспериментально?

Автор [14] еще в 1933 г. отметил, что температурный коэффициент проявления вуали (α_f) больше, чем температурный коэффициент проявления, изображения, и что, следовательно, энергия активации (ϵ_f) проявления вуали больше энергии проявления изображения ($\epsilon_f > \epsilon_i$). В большинстве работ по изучению энергии активации проявления указано (см. [15—20] и др.), что энергия активации проявления вуали (ϵ_f) больше, чем энергия активации проявления изображения (ϵ_i). По наблюдениям автора с сотрудниками [20—26], величины ϵ_f составляют от 20 до 40 ккал./моль, а величины ϵ_i нормально экспонированных участков слоя находятся в большинстве случаев на уровне 10—12 ккал./моль. Величины ϵ_f и ϵ_i зависят от состава и степени созревания фотографической эмульсии [16, 21, 26], содержания противувалирующих веществ в проявителе [22, 26] и других условий. Однако в большинстве случаев, за отдельными исключениями, которые нашли разумное объяснение [26, 27], энергия активации проявления вуали существенно больше энергии активации проявления экспонированных участков слоя, и, следовательно, первый тезис, изложенный в начале этого параграфа, экспериментально подтверждается.

Второй тезис, согласно которому энергия активации проявления различными проявляющими веществами, в особенности существенно различающимися по структуре, должна быть различна, также подтверждается. В нашей работе [20] было показано, что энергия активации проявления станиитом натрия, который проявляет совершенно неселективно, лежит на уровне энергии активации диффузионных процессов, т. е. истинная энергия активации реакции проявления в этом случае близка к нулю. Вместе с тем было найдено, что при проявлении парааминофенолом, который проявляет с высокой степенью избирательного действия [5], энергия активации проявления вуали (ϵ_f) высока (20—35 ккал./моль) и превышает более чем на 10 ккал./моль энергию активации проявления нормально экспонированных участков слоя. Высокая величина ϵ_f является

причиной того, что вуаль проявляется парааминофенолом весьма медленно, но поскольку центры скрытого изображения снижают энергию активации, экспонированные участки проявляются относительно быстро и селективность проявления велика. При изучении ряда практически используемых проявляющих веществ было обнаружено [26], что вещества, которые проявляют вуаль особенно медленно (парааминофенол, глицин), характеризуются наиболее высокими значениями ϵ_f и селективности проявления. Как было установлено в работах автора [20—26], высокая селективность проявления определяется двумя основными условиями: 1) высокой энергией активации проявления вуали (ϵ_f) и 2) значительным снижением энергии активации под действием серебряных зародышей, что количественно выражается величиной $\Delta\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_c$ (об этом см. §9).

§ 5. Адсорбционные теории проявления

Выше мы указали, что если принять центр проявления за частицу гетерогенного катализатора, то естественно ожидать, что хотя бы одно из реагирующих веществ адсорбируется на центре. В какой же степени оправдывается эта предпосылка?

Реагирующими веществами в нашем случае являются ионы Ag^+ и молекулы (или ионы) проявляющего вещества. Джеймс [28] на основании косвенных данных, а Веселовский [29] прямыми опытами показали, что ионы Ag^+ адсорбируются на серебре. Однако этого еще недостаточно для объяснения механизма каталитического действия центра проявления, так как серебряный зародыш, как мы выяснили (§ 3), катализирует окисление проявляющего вещества, а не восстановление серебра. Поэтому необходимо рассмотреть работы, касающиеся адсорбции на серебре проявляющих веществ.

Результаты соответствующих опытов разных авторов, однако, противоречивы. Рабинович с сотрудниками [30, 31] обнаружили адсорбцию гидрохинона на серебряном золе, а Перри, Баллард и Шеннард [32] пришли к выводу, что гидрохинон на серебряном золе не адсорбируется. Ньюмиллер и Понтиус [33] обнаружили адсорбцию на серебре метола, а также двух производных парафенилендиамина, но не обнаружили адсорбции гидрохинона. Джеймс [34] на основании косвенных данных заключил, что гидрохинон, пирокатехин и аскорбиновая кислота не адсорбируются на серебре, а парафенилендиамин и другие вещества, содержащие аминогруппу, адсорбируются на нем. Понтиус и Томпсон [35] также на основании косвенных данных утверждали, что некоторые замещенные парафенилендиамин адсорбируются на серебре. Вуд [36] прямыми опытами показал адсорбцию на серебре диэтиламинометилгидрохинона, но не обнаружил адсорбции гидрохинона.

Причина этих противоречий результатов адсорбционных опытов остается невыясненной; она связана, по-видимому, с тем, что в разных опытах состояние поверхности адсорбента было различным. В работах [30, 31] адсорбентом служил серебряный золь по Кольшюттеру, и опыты велись при доступе воздуха; в работе [32] применялся такой же золь, но при полной изоляции от кислорода воздуха, а в [33] адсорбентом служила серебряная проволока, тщательно очищенная от окиси током водорода, и опыты проводились без доступа воздуха. Кислород воздуха, однако, имеет существенное значение для образования на серебряной поверхности оксидной пленки и, следовательно, некоторого количества ионов Ag^+ . Между тем образование ионов Ag^+ на серебряной поверхности способствует адсорбции на этой поверхности ряда веществ; применительно к адсорбции проявляющих веществ на это указали Понтиус, Ньюмиллер и Коль [37], а к адсорбции противоялизирующих веществ — Ньюмиллер

и Понтиус [38]. Следовательно, различия экспериментальных результатов разных авторов могут быть обусловлены различной степенью окисления серебряной поверхности, т. е. различным содержанием ионов Ag^+ на этой поверхности.

Резюмируя, мы приходим к выводу, что в настоящее время нет неоспоримых данных, показывающих адсорбцию проявляющих веществ (в особенности окси-производных) на серебре, и этот вопрос сегодня остается в значительной степени нерешенным, как и 30 лет тому назад, когда впервые были предприняты исследования адсорбции проявляющих веществ на серебре. К нему мы вновь обратимся в следующем параграфе.

§ 6. Механизм каталитического действия серебряного зародыша в процессе проявления

Автор настоящего обзора недавно попытался представить [3, 4] на основе имеющихся результатов разных авторов возможный и наиболее вероятный механизм каталитического действия серебряного зародыша в процессе проявления. Представления автора вкратце сводятся к следующему.

Надо иметь в виду прежде всего, что, согласно современным представлениям химической кинетики, катализируемая реакция протекает не на всей поверхности гетерогенного катализатора, а главным образом на отдельных ее участках, так называемых активных центрах. Наличие отдельных активных участков на серебряных зародышах при фотографическом проявлении наблюдали Этгеншвиллер и Енике [39]. Но какова физическая природа активных центров на серебряном катализаторе?

Сравнительные исследования структуры серебряных золь и частиц скрытого изображения и скрытой вуали, выполненные Ратнер, Чибисовым и Каргиным [40], привели к выводу, что фотографически активны аморфные структуры серебра. Этот результат хорошо согласуется с некоторыми современными теориями гетерогенного катализа, в первую очередь с теорией активных ансамблей Кобозева [41]. Согласно этой теории, каталитической активностью обладает атомная (аморфная, докристаллическая) фаза катализатора, по отношению к которой вся остальная, кристаллическая, часть катализатора выполняет функцию инертной подкладки. Для каждой данной химической реакции активным центром служит ансамбль из некоторого малого числа атомов аморфной фазы. Каталитическая активность меняется с увеличением числа атомов аморфной фазы на единице площади носителя (катализатора), достигая максимума при очень малых степенях заполнения поверхности (порядки 10^{-3} — 10^{-5}).

Теория активных ансамблей применительно к фотографическому проявлению не была использована до настоящего времени, и поэтому не представляется возможным указать число атомов серебра в наиболее активных аморфных частицах, катализирующих реакцию проявления. Из реакций, изученных Кобозевым с сотрудниками, ближе всего к фотографическому проявлению разложение перекиси водорода. Было найдено [42, 43], что разложение H_2O_2 идет на всех ансамблях нечетного состава, но при использовании серебра как катализатора оптимальным по активности оказался ансамбль из нечетного малого числа атомов Ag , заряженных положительно.

Выше (§ 5) уже было указано, что доступ кислорода воздуха увеличивает адсорбционную способность и, очевидно, каталитическую активность серебряной поверхности. При доступе кислорода на серебряной поверхности появляются ионы Ag^+ . Однако, как следует из работ Кобозева, положительно заряженный серебряный ансамбль обладает высокой каталитической активностью. О том же говорят работы Митчелла [44], сог-

ласно которым каталитическая активность присуща серебряным центрам, заряженным положительно. При этом образование положительного заряда на серебряной поверхности может происходить и помимо ее окисления, так как около дефектов кристаллической решетки, в частности около центров скрытого изображения, всегда имеются слабо связанные с решеткой ионы Ag^+ . Следовательно, возможно, что в образовании активного ансамбля участвуют те ионы Ag^+ , которые или приходят из близлежащих дефектов кристаллической решетки, или возникают в результате частичного окисления поверхности. Не исключено при этом, что активный комплекс индуцируется частицей (молекулой или ионом) проявляющего вещества, приближающейся к поверхности катализатора; под индуцированием в данном случае можно понимать стабилизацию случайно возникающего ансамбля из подвижных атомов Ag и ионов Ag^+ на серебряной поверхности.

Как полагает автор [3, 4], первая стадия реакции проявления заключается в адсорбции молекул или ионов проявляющего вещества на поверхности серебряного катализатора, преимущественно на его аморфной фазе, с образованием активного комплекса и выделением некоторого количества энергии. В активном комплексе ослаблены химические связи, поэтому энергия активации его разложения, т. е. окисления проявляющего вещества, в адсорбированном состоянии меньше, чем в гомогенной среде. Эта гипотеза, очевидно, близка представлениям Джеймса [34, 45] и более ранним высказываниям Шеннарда [46, 47], которые по существу также постулировали образование адсорбционного активного комплекса. В отличие от Джеймса и Шеннарда мы, однако, полагаем, что активный комплекс образуется на поверхности не галогенида серебра, а на отдельных аморфных участках поверхности серебряного зародыша.

Возникает вопрос, в какой степени изложенная концепция согласуется с экспериментальными данными? Выше (§ 5) было указано, что нет бесспорных данных, показывающих адсорбцию проявляющих веществ на серебре. Но эти данные, как нам кажется, едва ли могут быть получены. Помимо того, что искусственно полученные серебряные поверхности, использованные при адсорбционных опытах, могут существенно отличаться от состояния поверхности реальных серебряных зародышей, надо принять во внимание также следующие обстоятельства.

Адсорбция проявляющего вещества, согласно нашей гипотезе, имеет место главным образом на отдельных аморфных участках серебряной поверхности. Но степень заволашевания поверхности аморфными участками (активными ансамблями) мала, и количество адсорбированного вещества на единице поверхности может лежать за пределами возможности аналитического метода. Кроме того, и это главное, время жизни адсорбционного активного комплекса, очевидно, невелико, так как он очень скоро претерпевает химическое изменение (проявляющее вещество окисляется) и в каждый данный момент общее количество адсорбированного вещества весьма мало. В этом отношении условия измерения адсорбции проявляющего вещества отличаются от условий определения адсорбции на эмульсионных зернах желатинных, противуэмульсионных веществ и оптических сенсбилизаторов, поскольку эти вещества остаются неизменными на поверхности адсорбента в течение длительного времени (оптический сенсбилизатор, например, остается в адсорбированном состоянии инертным и неизменным до момента возбуждения его поглощенным фотоном, в то время как проявляющее вещество, согласно нашей гипотезе, активируется уже в процессе адсорбции на активном ансамбле серебряного катализатора).

В результате разложения адсорбционного комплекса на поверхности катализатора проявляющее вещество окисляется. Происходит ли восстановление серебра в той же стадии, что и окисление проявляющего веще-

ства, остается неясным. Возможно, что передача электрона от проявляющего вещества иону Ag^+ имеет место в пределах активного комплекса. Но возможно, что проявляющее вещество, претерпевая химическое изменение в пределах активного ансамбля, передает освобожденные электроны металлической части серебряного катализатора и восстановление серебра протекает в другом месте, чему способствует высокая электропроводность металлической массы катализатора. В этом случае серебряный зародыш в процессе проявления выполняет одновременно анодные и катодные функции, которые в пределах зародыша пространственно разделены: докристаллическая фаза активных ансамблей осуществляет анодные, а вся остальная, металлическая, фаза катализатора — катодные функции.

§ 7. Стадия формирования серебряного зародыша. Индукционный период проявления эмульсионного зерна

Механизм каталитического действия центра проявления, описанный в § 6, может быть отнесен только к достаточно большим и сформированным серебряным зародышам, в которых содержатся как основная металлическая фаза, так и активные аморфные центры на ее поверхности. В начальный момент проявления фотографического слоя такие зародыши имеются только на эмульсионных зернах, получивших при экспонировании большие количества освещения. Понятно поэтому, что проявление центра скрытого изображения (или скрытой вуали) можно в большинстве случаев условно разделить на две стадии: 1) формирование зародыша (индукционный период проявления) и 2) проявление на сформированном зародыше. Механизм второй стадии рассмотрен в § 6; здесь мы должны обратиться к индукционному периоду проявления зерна. Этот вопрос представляет интерес, в частности, в связи с тем, что, как увидим ниже (§ 8), избирательный характер проявления слоя непосредственно связан с различиями длительности индукционного периода проявления различно экспонированных зерен. К сожалению, кинетика и механизм проявления зерна в начальной стадии и соответственно механизм формирования активного зародыша изучены еще очень мало и построение какой-либо последовательной теории здесь пока не представляется возможным. Полезно отметить, однако, следующее.

Известно, что устойчивость серебряной частицы зависит от числа атомов Ag в ней, чем меньше частица, тем больше вероятность ее термического рассасывания. Из экспериментальных данных [48] видно, что энергия активации U_i термического рассасывания быстро возрастает с увеличением числа i атомов Ag в центре, приближаясь к пределу уже при 4—10 атомах в центре (согласно Митчеллу [44], серебряный центр становится термически устойчивым при $i \geq 4$). Очевидно, что скорость роста одно-, двух- и трехатомных частиц может оказаться соизмеримой со скоростью их рассасывания. Следовательно, некоторые, главным образом неэкспонированные, эмульсионные зерна, не содержавшие устойчивых центров, не будут проявлены за практически приемлемые сроки, или, другими словами, индукционный период их проявления будет чрезвычайно удлинен.

Как указано в работе [49], скорость v роста зародыша может быть выражена уравнением

$$v = k_1 \cdot C_{\text{Red}} \cdot S \cdot \beta \cdot e^{-\frac{U_i}{RT}} - k_2 e^{-\frac{U_i}{RT}}, \quad (4)$$

где U_i — энергия активации реакции проявления; U_t — энергия активации термического рассасывания зародыша; C_{Red} — концентрация активной формы проявляющего вещества около центра проявления; S — поверх-

ность зародыша; β — число активных участков на единице поверхности. Энергия активации U_i либо постоянна с начала проявления (если $i \geq 4$), либо сравнительно скоро становится постоянной; энергия активации e_i с увеличением размеров зародыша снижается, а поверхность S возрастает. Из сказанного и формулы (4) понятно, что имеет место автокаталитический рост зародыша. Но кинетический закон этого роста остается нераскрытым, и он, по-видимому, сложен, так как с увеличением продолжительности проявления величины U_i , e_i , S и β заведомо меняются, но по разным законам. Во всяком случае уменьшение размеров зародыша ниже некоторой величины приводит к непропорционально большому снижению скорости v , т. е. к значительному удлинению индукционного периода проявления.

Данные о конкретном механизме формирования активного серебряного зародыша в литературе почти полностью отсутствуют; здесь уместно отметить лишь работы Митчелла. Согласно Митчеллу [44], двухатомный субцентр (Ag_2) может захватывать электроны (из зоны проводимости кристалла или от проявляющего вещества) лишь при условии, если на нем предварительно адсорбирован ион Ag^+ . Однако субцентр с положительным зарядом (Ag_2^+) еще термически неустойчив. Поэтому, если электрон от проявляющего вещества не будет передан положительно заряженному центру за время его жизни, субцентр диссоциирует, превращаясь в незаряженную частицу, и теряет способность захватывать электроны. Этим объясняется длительный индукционный период любого изменения субцентров, в частности длительный индукционный период проявления неэкспонированных или слабо экспонированных эмульсионных зерен. Далее, в результате перехода электрона на Ag_2^+ образуется незаряженная группа Ag_2 , которая может адсорбировать ион Ag^+ , превращаясь в группу Ag_3^+ , представляющую собой уже устойчивый центр скрытого изображения.

Интересное объяснение дает теория Митчелла также действию противувалирующих веществ, приводящих к возрастанию индукционного периода проявления вуали и слабо экспонированных участков слоя. Согласно Митчеллу, противувалирующее вещество, образуя с ионами Ag^+ малорастворимое соединение, адсорбируется вблизи поверхностных уступов кристалла галогенида серебра, снижая тем самым концентрацию ионов Ag^+ , которые могли бы адсорбироваться на субцентрах. Заслуживает внимания и утверждение Митчелла, что акцентировать электроны, т. е. быть каталитически активной в реакции проявления, поверхность серебряного центра может лишь при условии, что на ней адсорбированы ионы Ag^+ . Как мы уже отмечали (§ 6), это находится в хорошем согласии с теорией активных ансамблей Кобозева и наблюдениями, показавшими, что адсорбционная (и, следовательно, также каталитическая) активность серебряной поверхности повышается при наличии на ней ионов Ag^+ . Из числа многих факторов, сказывающихся на индукционном периоде проявления, уместно остановиться лишь на влиянии малых количеств окислителей в проявителе. Не рассматривая историю этого вопроса, отметим прежде всего наблюдение Штауде [50], что гидрохиноновый проявитель, полностью освобожденный от продуктов окисления проявляющего вещества, работает со значительно большим индукционным периодом, чем тот же проявитель в обычных условиях, при доступе кислорода воздуха. Было найдено [51] также, что влияние бромидов, увеличивающего индукционный период, сильнее при отсутствии доступа воздуха, чем при его наличии. Добавка хинона к гидрохиноновому проявителю, не содержащему сульфата, значительно сокращает индукционный период, а прибавление сульфата в этом случае резко увеличивает индукционный период [52], что объясняется, очевидно, поглощением хинона и других

окислителей сульфитом. Однако устранение продуктов окисления не всегда замедляет проявление: из таблицы, составленной Джеймсом (см. [53]), видно, что сульфит тормозит проявление гидрохиноном и пирогаллолом, но при использовании парааминофенола, метола и производных парафенилендиамина сульфит, напротив, ускоряет проявление.

Механизм указанного действия окислителей не выяснен достаточно точно. Джеймс связывает его с наличием потенциального барьера на поверхности зерна. Штауде полагает, что продукт окисления проявляющего вещества адсорбируется на центре скрытого изображения, а затем происходит присоединение молекулы или иона проявляющего вещества к адсорбированной молекуле продукта окисления. Мы полагаем, что указанное действие малых количеств окислителей может быть обусловлено несколькими, по меньшей мере двумя, причинами. Во-первых, окислитель может активировать поверхность серебряного зародыша, создавая на этой поверхности некоторое дополнительное количество ионов Ag^+ . Во-вторых, надо иметь в виду, что при действии малых количеств окислителя могут образовываться менее стабильные, чем исходные, структуры и, следовательно, химически более активные формы проявляющего вещества. В случае гидрохинона это — семихион, который имеет неспаренный электрон и, следовательно, являясь радикалом, обладает повышенной химической активностью. По-видимому, именно семихион начинает проявление в случае гидрохиноновых проявителей; образующийся хион активизирует следующие молекулы (или ионы) гидрохинона и т. д. Наличие в проявителе метола или фенидона наряду с гидрохиноном устраняет необходимость активирующего действия окислителя с образованием семихиона, так как метол и фенидон сами по себе высоко активны и обнаруживают супераддитивное действие по отношению к гидрохинону.

§ 8. Механизм избирательного проявления фотографического слоя

Итак, продолжительность индукционного периода проявления зерна (т. е. стадия формирования активного зародыша) различна для разных зерен и существенно зависит, помимо других факторов, от начального состояния центра проявления. Вообще говоря, при прочих равных условиях чем меньше атомов серебра в начальном центре, тем длительнее период формирования активного зародыша. Избирательный характер проявления фотографического слоя в значительной степени определяется различиями продолжительностей формирования активного зародыша на эмульсионных зернах, получивших разные экспозиции. Это обстоятельство можно пояснить схемой, представленной на рисунке, которая передает истинные отношения, конечно, в упрощенном и идеализированном виде.

На рисунке по оси абсцисс отложена продолжительность проявления, по оси ординат — количество проявленного серебра; каждая кривая относится к проявлению одного эмульсионного зерна. *Сплошная прямая*, параллельная оси абсцисс, указывает количество серебра в полностью проявленном зерне (предполагается, что все зерна одинаковы по размерам); *пунктирная прямая* — количество проявленного серебра в зародыше того наименьшего размера, начиная с которого он видим в микроскоп (условно принимаем, что начиная с этого размера он полностью сформирован). Группы точек *I* и *II* на оси ординат (при $t=0$) означают количество серебра в частицах скрытого изображения (точки *I*) и скрытой вуали (точки *II*) в начальный момент проявления. Точки *I* и сплошные кривые *I* относятся к нормально экспонированному участку слоя (проявление изображения), точки *II* и пунктирные кривые *II* — к неэкспонированному участку слоя (проявление вуали). Как видно из рисунка, кривые *II* харак-

теризуются длительным индукционным периодом в противоположность большинству кривых I, поэтому вуаль проявляется медленнее, чем изображение. Кинетика проявления изображения определяется, согласно этой схеме, числом экспонированных зерен, проявляемых за единицу времени, т. е. законом распределения точек I на линии AB, параллельной оси абсцисс; аналогично кинетика проявления вуали определяется законом распределения точек II на линии AB.

Схема, приведенная на рисунке, находится в согласии с наблюдением Мейдингера [54], что продолжительность видимого в микроскоп проявления зерна не зависит от экспозиции, полученной зерном, в то время как по величинам индукционного периода проявления различно экспони-

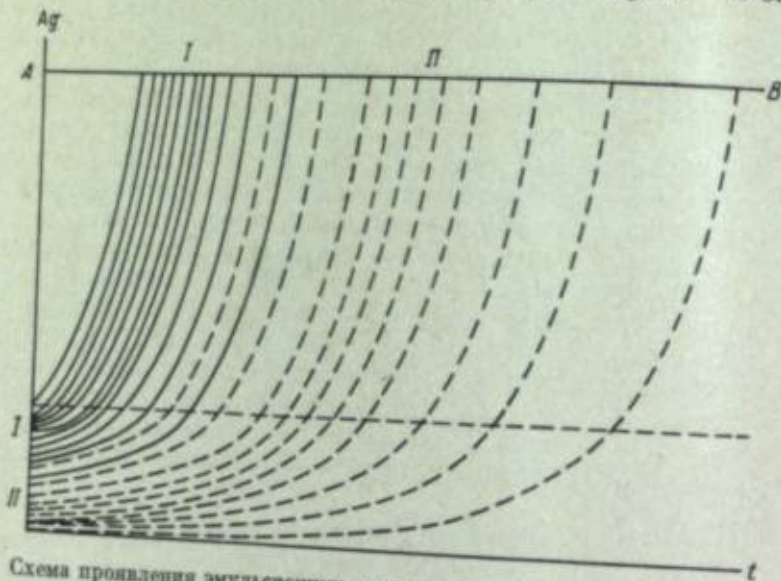


Схема проявления эмульсионных зерен изображения (сплошные линии) и вуали (пунктирные).

рованные зерна сильно различаются. Эта схема качественно поясняет избирательный характер проявления слоя, но, конечно, не дает количественных зависимостей.

Количественные закономерности проявления экспонированных и неэкспонированных участков слоя разработаны теоретически еще очень мало. Багдасарьян [55] при некоторых упрощающих предположениях пришел к следующему уравнению кинетики проявления слоя:

$$N = N_0 \left[1 - e^{-\frac{L}{N_0} \cdot e^{-Kt} \sum_p \frac{(Kt)^p}{p!}} \right], \quad (5)$$

где N_0 — общее число эмульсионных зерен в слое; N — число зерен, проявленных к моменту t ; L — число центров скрытого изображения на единице площади слоя; K — удельная скорость проявления зерна в течение индукционного периода; i — число атомов серебра, появившихся в центре с момента начала проявления; p — наименьшее число атомов Ag в сформированном зародыше (по мнению Багдасарьяна, величина p порядка 10). Удельная скорость K индукционного проявления зерна, по Багдасарьяну, выражается уравнением:

$$K = k \cdot e^{-\frac{\epsilon}{KT}}, \quad (6)$$

где ϵ — энергия активации формирования зародыша.

Формула (5) качественно хорошо выражает характер кинетики проявления слоя, но количественное испытание ее не было выполнено. Формула (6) в приведенном общем виде не может вызвать каких-либо возражений, хотя остается неясным, что включает в себя коэффициент k и каков характер изменения энергии активации ϵ с ростом зародыша.

Воспользовавшись формулой (6), мы можем написать, что удельная скорость индукционного проявления неэкспонированного зерна (зерна вуали) будет

$$K_f = k_f \cdot e^{-\frac{\epsilon_f}{KT}}, \quad (7)$$

а удельная скорость индукционного проявления экспонированного зерна (зерна изображения)

$$K_i = k_i \cdot e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}}, \quad (8)$$

Величины ϵ_f и ϵ_i снижаются с течением времени, по мере роста зародыша, но в начальной и в каждый последующий момент $\epsilon_f > \epsilon_i$ (имеются основания думать, что снижение ϵ_f с течением времени протекает медленнее, чем снижение ϵ_i , а в начальный момент заведомо $\epsilon_f \gg \epsilon_i$). Следовательно, всегда $K_f < K_i$, так как $\epsilon_f > \epsilon_i$. Подставляя K_f и K_i в выражение (5), легко видеть, что в силу того что $K_f < K_i$, скорость проявления изображения (v_i) должна быть значительно больше скорости проявления вуали (v_f), чем и обусловлен избирательный характер проявления фотографического слоя. Помимо различий K_f и K_i , разная скорость проявления вуали и изображения обусловлена также различием величин L_f и L_i ($L_i > L_f$).

Техника экспериментального определения энергии активации выделения первых атомов серебра при проявлении отдельных зерен вуали и изображения еще недостаточно разработана, и мы не можем экспериментально определять удельные скорости K_f и K_i индукционного проявления каждого из эмульсионных зерен. Однако к настоящему времени уже детально разработана техника определения энергии активации проявления отдельных участков фотографического слоя, т. е. больших совокупностей эмульсионных зерен. Эти определения дают возможность количественно связать величины энергии активации и селективности фотографического проявления (см. § 9).

§ 9. Отношения между энергией активации и селективностью проявления

Не останавливаясь здесь на экспериментальной технике определения энергии активации проявления фотографических слоев (об этом см., например, [23]), уточним прежде всего физический смысл экспериментально определяемых величин ϵ_f и ϵ_i . Здесь и далее обозначения ϵ_f и ϵ_i относятся к проявлению не отдельных эмульсионных зерен, как это было в предыдущем параграфе, а к проявлению больших совокупностей эмульсионных зерен, т. е. к проявлению фотографического слоя.

Величина экспериментально определяемой энергии активации ϵ , как показано в [26], представляет собой сумму энергий активации ряда процессов, из которых складывается реально протекающий процесс проявления фотографического слоя

$$\epsilon = \epsilon_{\text{проз}} + \epsilon_{\text{диф}} + \epsilon_{\text{дониз}} + \epsilon_{\text{D}} + \dots, \quad (9)$$

где величины ϵ , составляющие сумму, относятся соответственно: $\epsilon_{\text{аэроз.}}$ — к реакции проявления, т. е. окисления проявляющего вещества и восстановления серебра, $\epsilon_{\text{дифф}}$ — к диффузии проявителя в эмульсионном слое, $\epsilon_{\text{иониз.}}$ — к ионизации проявляющего вещества, $\epsilon_{\text{D,Ag}}$ — к разрыву межмолекулярных водородных связей в желатине и т. д. Рассмотрение зависимости экспериментально определяемой энергии активации ϵ от тех или других факторов (например, от состава проявителя, от степени созревания фотографической эмульсии и др.) позволяет проследить их влияние на энергию активации реакции проявления в той степени, в какой исследуемые факторы не влияют на остальные слагаемые суммы (9).

Экспериментально определяемая энергия активации ϵ вместе с тем представляет собой некоторую статистически усредненную величину, относящуюся к проявлению совокупности эмульсионных зерен. Реакция проявления идет на центрах скрытых изображения и вуали. Если принять, что из общего числа N на N_1 центрах реакция требует энергии активации ϵ_1 , на N_2 центрах — ϵ_2 и т. д., то суммарная скорость проявления некоторого участка фотографического слоя в каждый данный момент времени будет

$$v = k \left(N_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} + N_2 e^{-\frac{\epsilon_2}{RT}} + \dots + N_n e^{-\frac{\epsilon_n}{RT}} \right) = k \cdot N \cdot e^{-\frac{\epsilon}{RT}}, \quad (10)$$

где

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n \quad (11)$$

и ϵ — экспериментально определяемая энергия активации. Надо отметить при этом, что величины $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ — это энергии активации проявления соответствующих эмульсионных зерен. Однако экспериментальному определению поддаются величины ϵ , но не $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$.

Как было ранее указано [26], скорости проявления вуали (v_f) и изображения (v_i) могут быть выражены в общем виде следующими равенствами:

$$v_f = P_f e^{-\frac{\epsilon_f}{RT}}, \quad (12)$$

$$v_i = P_i e^{-\frac{\epsilon_i}{RT}}, \quad (13)$$

где P_f и P_i — предэкспоненциальные множители, включающие в скрытом виде все те факторы, от которых зависит скорость проявления, помимо энергии активации ϵ_f и ϵ_i . Величины P_f и P_i поддаются экспериментальному определению.

Для количественной оценки степени избирательного действия проявителей на фотографические слои автором [14] в свое время была введена величина «селективность проявления»

$$U = K \cdot \frac{v_i}{v_f} \quad (14)$$

Подставляя (12) и (13) в (14), получаем выражение, связывающее величины энергии активации и селективности проявления:

$$U = K \cdot \frac{v_i}{v_f} = K \frac{P_i}{P_f} \cdot e^{-\frac{\Delta\epsilon}{RT}}, \quad (15)$$

где

$$\Delta\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_i.$$

Из равенства (15) видно, что при прочих равных условиях селективность проявления U должна быть тем большей, чем больше разность $\Delta\epsilon$. Но из (15) видно также, что селективность U зависит также от отношения величин P_i и P_f . Который же из этих двух факторов определяет в основном избирательный характер фотографического проявления?

Автор [20—26] исходил из предпосылки, что избирательный характер проявления обусловлен в основном величиной $\Delta\epsilon$, т. е. различием энергий активации проявления неэкспонированных и экспонированных участков фотографического слоя. Эта гипотеза нашла полное подтверждение в результатах экспериментов; любое изменение состава фотографического слоя или условий проявления, вызывающее изменение $\Delta\epsilon$, приводит к соответствующему изменению селективности проявления. Так, например, введение в проявитель бромида калия или органического противовуалирующего вещества, приводящее к возрастанию селективности проявления, вызывает существенное возрастание энергии активации проявления вуали (ϵ_f), сказываясь в значительно меньшей степени на величинах ϵ_i , т. е. возрастает $\Delta\epsilon$, что можно видеть из таблицы (см. также [26]).

Зависимость величин $U, \epsilon_f, \epsilon_i, \Delta\epsilon$ и $\frac{P_i}{P_f}$ от содержания в проявителе KBr и бензотриазола

Проявитель	Аэроплена					Лабораторная эмульсия				
	U (15° C)	ϵ_f	ϵ_i	$\Delta\epsilon$	$\frac{P_i}{P_f}$	U (15° C)	ϵ_f	ϵ_i	$\Delta\epsilon$	$\frac{P_i}{P_f}$
		ккал./моль					ккал./моль			
Без добавок	395	17	10	7	$1.9 \cdot 10^{-3}$	1975	23	13	10	$5.1 \cdot 10^{-7}$
KBr { 1г/л	1070	27	10	17	$1.8 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—	—
{ 2г/л	1510	39	11	18	$7.2 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—	—
Бензотри- (0.05 г/л	—	—	—	—	—	8650	28	14	14	$2.6 \cdot 10^{-9}$
азол { 0.2 г/л	—	—	—	—	—	18900	30	13	17	$3.2 \cdot 10^{-11}$

Из таблицы видно, что введение противовуалирующего вещества в проявитель приводит к существенному возрастанию величины $\Delta\epsilon$ и U . Весьма примечательно при этом, что величины P_i/P_f очень малы и не возрастают, а уменьшаются с увеличением U . Следовательно, селективность U и ее изменения обусловлены величинами $\Delta\epsilon$ и их изменениями, но не величинами $\frac{P_i}{P_f}$.

Как показывают многочисленные экспериментальные материалы [20—26], при обычных условиях проявления как производственных пленок, так и лабораторных эмульсий нормальной степени созревания величины P_i/P_f лежат в интервале 10^{-3} — 10^{-10} , т. е. очень малы. Следовательно, избирательный характер проявления во всех этих случаях вызван тем, что величина $\Delta\epsilon$ значительно больше нуля ($\epsilon_f > \epsilon_i$). Таким образом, этот результат служит хорошим подтверждением гипотезы автора, согласно которой избирательный характер проявления обусловлен тем, что энергия активации проявления вуали существенно превышает энергию активации проявления изображения; с увеличением $\Delta\epsilon$ возрастает и селективность проявления U .

- [1] W. Baier. Quellendarstellungen zur Geschichte der Photographie. VEB Foto-kinoverlag, Halle, 1964, 113.
- [2] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 141.
- [3] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 429.
- [4] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 441.
- [5] В. И. Шеберстов, Химия проявителей и проявления. Изд. 2, Госкиноиздат, М., 1941.
- [6] К. Миз. Теория фотографического процесса. Пер. с англ., под ред. Ю. Н. Горюховского. Гостехтеориздат, М., 1949.
- [7] M. Volmer, Z. wiss. Photogr., 1921, 20, 189.
- [8] В. И. Шеберстов, Г. Е. Шеберстова, Тр. НИКФИ, 1947, 7, 101.
- [9] В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. Под ред. К. В. Астахова. ИЛ, М., 1954.
- [10] W. Jaenicke, C. Schott, Z. Elektrochemie, 1955, 59, 956.
- [11] W. Reinders, IX Congr. Intern. Photogr., Paris, 1936.
- [12] G. P. Faerman, IX Congr. Intern. Photogr., Paris, 1936.
- [13] W. Jaenicke, F. Sutter, Z. Elektrochemie, 1959, 63, 722.
- [14] В. И. Шеберстов, Фотохим. пром., 1933, 1, № 2, 31; № 3, 29.
- [15] T. H. James, J. Phys. Chem., 1939, 43, 701.
- [16] Ц. С. Арнольд, А. А. Титов, Докл. АН СССР, 1950, 73, 1213.
- [17] L. J. Fortmiller, T. H. James, PSA, Photogr. Sci. Techn., 1951, 17B, 102; 1952, 18B, 76; 1953, 19B, 109.
- [18] S. Sugai, J. Fujiuchi, J. Phys. Soc., Japan, 1953, 8, 681.
- [19] T. H. James, PSA, Photogr. Sci. Techn., 1955, 2, 81.
- [20] В. И. Шеберстов, М. С. Бородкина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 118.
- [21] В. И. Шеберстов, В. П. Донатова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 277.
- [22] В. И. Шеберстов, М. С. Бородкина, В. П. Донатова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 112; 1960, 5, 331.
- [23] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 341; 1961, 6, 97.
- [24] В. И. Шеберстов, К. В. Вендровский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 103.
- [25] В. И. Шеберстов, А. С. Хейнман, М. С. Бородкина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 182.
- [26] В. И. Шеберстов, Кинотехника, 1963, 3, 54.
- [27] T. H. James, W. Vanselow, J. Photogr. Sci., 1961, 5, 21.
- [28] T. H. James, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 648, 2379.
- [29] В. И. Веселовский, Acta Phys. Chim. USSR, 1939, 11, 815.
- [30] А. И. Рабинович, С. С. Пейсахович, Л. Н. Минаев, Bericht, d. VIII Intern. Kongr. Photogr., Dresden, 1931.
- [31] А. И. Рабинович, С. С. Пейсахович, Ж. физ. химии, 1933, 4, 641.
- [32] E. Perry, A. Ballard, S. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2357.
- [33] R. J. Newmiller, R. V. Pontius, J. Phys. Chem., 1960, 64, 584.
- [34] T. H. James, Advances in Catalysis, vol. 2, p. 105; Acad. Press Inc., N. Y., 1950.
- [35] R. V. Pontius, J. S. Thompson, Photogr. Sci. Engng., 1957, 1, 45.
- [36] H. W. Wood, J. Photogr. Sci., 1965, 13, 39, 177.
- [37] R. V. Pontius, R. J. Newmiller, R. M. Cole, Colloq. wiss. Photogr., Zürich, 1961, Mappé III, № 9.
- [38] R. J. Newmiller, R. V. Pontius, Photogr. Sci. Engng., 1961, 5, 283.
- [39] H. Eggenschwiller, W. Jaenicke, Z. Elektrochemie, 1960, 64, 391.
- [40] И. М. Ратнер, К. В. Чибисов, В. А. Каргин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 7.
- [41] Н. И. Кобозев, Усп. химии, 1956, 25, 545.
- [42] Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, 1952, 26, 1349.
- [43] И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 1956, 30, 2077.
- [44] J. W. Mitchell, Reports on Progress in Physics, 1957, 20, 433; русск. пер. см.: Усп. физ. наук, 1959, 67, 293, 505.
- [45] T. H. James, J. Chem. Educ., 1946, 23, 595.
- [46] S. E. Sheppard, G. Meyer, J. Amer. Chem. Soc., 1920, 42, 689.
- [47] S. E. Sheppard, Photogr. J., 1929, 69, 330.
- [48] А. Л. Картужанский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 57.
- [49] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 46.
- [50] H. Staude, Z. wiss. Photogr., 1939, 38, 65.
- [51] H. Frötschner, Photogr. Ind., 1937, 35, 801.
- [52] T. H. James, J. Phys. Chem., 1940, 44, 42.
- [53] С. Е. К. Меес, The theory of photographic process, Revis. ed. Macmillan Co, N. Y., 1954.
- [54] W. Meidinger, Physik. Z., 1935, 36, 312.
- [55] X. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 1943, 17, 336; 1945, 19, 665.

К. В. ЧИБИСОВ, Ж. Л. БРОУН

ЭВОЛЮЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛАХ И ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ПРОЯВЛЕНИЯ

Типичной и наиболее важной особенностью процесса проявления является его избирательность, основанная на различии кинетики восстановления эмульсионных микрокристаллов, составляющих скрытое изображение, и кинетики остальных микрокристаллов. Это различие создается ускоряющим действием процесс центров проявления. Для возможно полного разъяснения природы этих центров представляется необходимым рассмотреть их формирование на фоне эволюции примесных центров при химическом созревании и фотоллизе эмульсионных микрокристаллов.

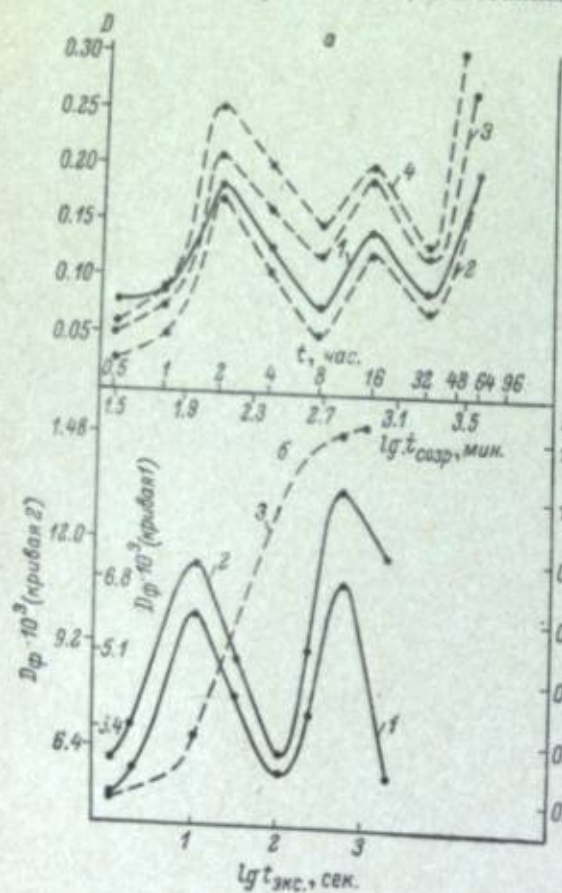


Рис. 1.

а — кривые латентной (1) и проявленной вуали (2, 3, 4 соответственно при 2, 4 и 6 мин. проявления); б — кривые фотоллиза (измеренные: 1 — при λ 710 нм, 2 — при λ 923 нм) и характеристическая кривая (3).

дельные моменты созревания отбирались пробы эмульсии, разбавлялись раствором желатин в отношении 1 : 20, и оптические плотности сухих

необходимым рассмотреть их формирование на фоне эволюции примесных центров при химическом созревании и фотоллизе эмульсионных микрокристаллов.

Топохимические превращения при химическом созревании

Для изучения химического созревания была взята нормальная подбромистая эмульсия (2 мол. % AgI); после первого созревания и осаждения твердой фазы сульфатом натрия проводилось длительное второе созревание (до 128 час.) при постоянном перемешивании. В от-

слоев (после десенсибилизации пинакриптолом желтым) измерялись на спектрофотометре (СФ-4) при $\lambda=710$ нм дифференциальным способом (относительно нулевого созревания). В другой серии опытов такие же слои, соответствующие разной продолжительности созревания, проявлялись в разбавленном (1 : 5) метолгидрохиноновом проявителе, и полученные почернения измерялись в тех же условиях.

Результаты описанных опытов приведены на верхнем графике рис. 1. Здесь изображены кривые для слоев разведенной эмульсии: 1 — построена по данным оптических плотностей до проявления, иначе говоря, это кривая созревания или латентной вуали; кривые 2, 3 и 4 выражают зависимость проявленной вуали от продолжительности созревания соответственно после 2, 4 и 6 мин. проявления. Из этих результатов видны следующие типичные черты превращений при химическом созревании: 1) в случае слоев разбавленной эмульсии кривая созревания (латентной вуали) отличается хорошо выраженной периодичностью, отображающей накопление и эволюцию частиц восстановленного серебра; 2) такая периодичность сохраняется также у кривых проявленной вуали, причем прирост оптической плотности после проявления возрастает со временем созревания.

Фотоллиз эмульсионных слоев

Для изучения фотоллиза была взята бромосеребряная липмановская эмульсия учетверенной концентрации [1]. Политые пластинки экспонировались полным светом ртутной лампы от 1 сек. до $2\frac{1}{4}$ часа. Образовавшиеся потемнения измерялись дифференциальным способом (относительно незасвеченного слоя) на установке Е. А. Кириллова со светомерным шаром [2] и на спектрометре ИКС-12 при разных $\lambda > 710$ нм. После измерения слои проявлялись 4 мин. в разбавленном (1 : 20) метолгидрохиноновом проявителе; проявленные потемнения промерялись на денситометре. На нижнем графике рис. 1 построены соответствующие кривые фотоллиза, выражающие зависимость оптической плотности фотолитического серебра от экспозиции, и характеристическая кривая тех же слоев. В этих результатах обращают на себя внимание следующие особенности: 1) кривая фотоллиза отличается также четко выраженной периодичностью, которая сохраняется при измерении оптических плотностей в различных областях спектра; 2) после проявления экспонированных слоев на фоне периодической кривой выявляется нормальная характеристическая кривая, прямолинейный участок которой соответствует области между двумя максимальными значениями кривой фотоллиза.

Эволюция примесных центров при химическом созревании и фотоллизе

Для истолкования физической природы описанных закономерностей существенное значение имеют два обстоятельства, относящихся к измерительной методике: во-первых, измерения оптических плотностей, основанные на дифференциальном принципе, дают сведения о тех продуктах, которые образуются в том или другом процессе; во-вторых, денситометрический метод определяет не только количество выделившегося свободного серебра, но и реагирует также на изменения его дисперсности, так как последняя обуславливает кроющую способность фотографического потемнения.

Сопоставленные на рис. 2 кривые созревания и фотоллиза показывают аналогичный ход топохимических и фотохимических превращений, что является указанием на их химическое единство. Отсутствие в обоих случаях монотонности изменения оптических плотностей выявляет существ-

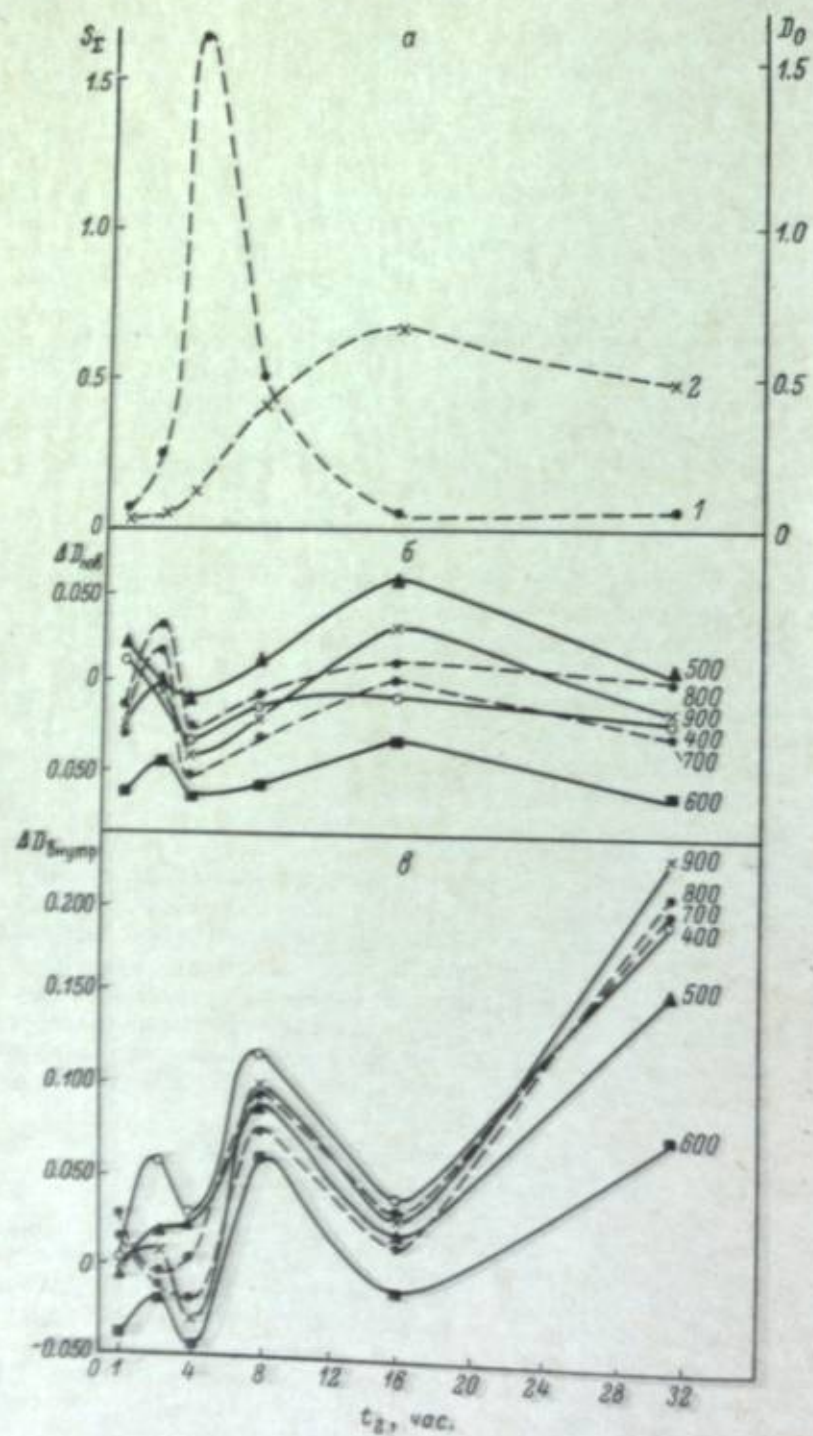


Рис. 2.

а — кривые изменения светочувствительности (1) и вуали (2); б — кривые прироста поглощения поверхностных центров (ΔD_{surf}); в — кривые прироста поглощения внутренних центров (ΔD_{int}); t_2 — время второго созревания.

вание, кроме реакции восстановления, побочных процессов эволюции серебряных центров. Наблюдаемая в обеих стадиях периодичность может быть объяснена суперпозицией двух типов превращений — накопления свободного серебра и эволюции его простейших частиц.

Последняя заключается, по всей вероятности, в том, что образование таких частиц сопровождается перераспределением серебра и их ростом. Вследствие быстрого вначале накопления первичных центров происходит увеличение светопоглощения. Одновременно увеличивается скорость перераспределения серебра, что вызывает уменьшение числа первичных центров и увеличение числа вторичных; в результате светопоглощение, достигнув максимума, сначала падает, а затем снова растет. Отсюда можно сделать вывод о существовании примесных центров трех типов: первичных — молекулярных, вторичных — предколлоидных (аморфных) и коллоидных — кристаллических частиц. Присутствие в эмульсионных микрокристаллах совокупности центров разных размеров, структуры и свойств подтверждается электронноструктурными и электронномикроскопическими наблюдениями [3], опытами окислительной дифференциации [4] и люминесцентными исследованиями [5]. Вместе с тем электронноструктурный анализ показал, что с появлением кристаллических частиц серебра наблюдается начало соларизации, или инверсии вуали. Следовательно, центры проявления должны находиться в числе первичных или вторичных центров.

Необходимо, однако, заметить, что явления обращения в первичных процессах химического созревания и фотолиза, показанные на рис. 2, по своей природе существенно отличны от соларизации и инверсии вуали. В то время как последние возникают вследствие потери каталитической активности соответствующих примесных центров, т. е. связаны с процессом проявления, первичные обращения возникают в результате наложения элементарных превращений — образования и роста простейших частиц серебра.

Для выяснения механизма накопления свободного серебра в стадии созревания и фотолиза следует обратить внимание на начальную часть кривых, характеризующих тот и другой процесс. Из рис. 2 видно, что в обоих случаях эта часть имеет S-образную форму, следовательно, индукционный период. Последний указывает, что накопление серебра связано с фазовыми превращениями, т. е. с преодолением энергетического барьера и образованием устойчивых зародышей. Центры — зародыши — начинают затем расти, и, таким образом, наступает стадия эволюции возникших частиц серебра.

О природе центров латентной вуали и скрытого изображения

Если сравнить между собой созревание и фотолиз эмульсий, то ясно видно, что наиболее важное их отличие состоит в следующем: в первом процессе существует подобие кривых латентной и проявленной вуали (см. 1 и 2, 3, 4 на рис. 1), тогда как во втором наблюдается резкое различие между кривой фотолиза и проявленного скрытого изображения (см. 1, 2 и 3 на рис. 1). Специфическая закономерность созревания указывает на то, что образовавшиеся в этой стадии серебряные частицы служат центрами коагуляции атомов серебра, спонтанно восстанавливаемого проявляющим раствором. Этим и объясняется, вероятно, медленный рост вуали до достижения максимальной светочувствительности, происходящий только вследствие увеличения со временем созревания числа первичных центров, не обладающих каталитической активностью. При более длительном созревании появляются, по-видимому, каталитически активные центры, на что указывает увеличение прироста оптической плотности

диффузионной среды. Такие центры формируются в процессе эволюции эмulsionных центров, т. е. в тот период, когда светочувствительность эмульсии уже прошла через максимальное значение. Уменьшение плотности диффузионной среды (при коротком проявлении) по сравнению с латентной стадией, вероятно, объясняется конденсацией при фиксировании и высушивании сложной структуры серебряных отложений, а следовательно, их свободной способности.

При экспонировании слоев образуются центры особого рода, отличающиеся высокой каталитической активностью. Их концентрация с экспозицией возрастает по закону, выражаемому характеристической кривой. Как раз в этот момент наступает индукционный период, то можно считать, что образование центров скрытого изображения представляет собой особое фазовое превращение. Вместе с тем наибольшее накопление таких центров происходит в стадии вторичных процессов при эволюции частицы фотохимического серебра. Поэтому можно предположить, что формировавшиеся центры скрытого изображения совершаются путем взаимодействия вторичных центров с серебряными зародышами. Особые свойства и большая устойчивость центров скрытого изображения вытекают также из опыта конвертирования эмульсионных слоев [6, 7]; несмотря на значительные нарушения вторичной структуры эмульсионных зерен при замене основного центра скрытого изображения сохраняются без существенного изменения каталитической активности.

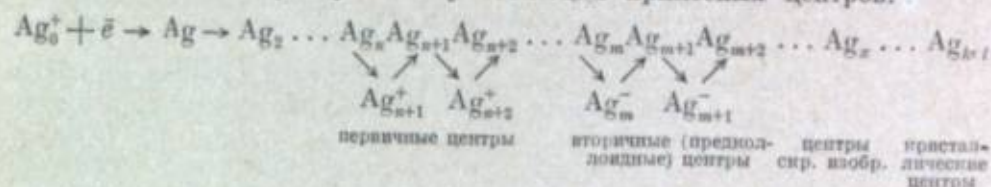
Изменение светочувствительности и вуали нормальных эмульсионных слоев

Для выяснения взаимосвязи между топохимическими превращениями во втором созревании и изменениями указанных величин на рис. 2 составлены кинетические кривые светочувствительности и вуали с кривыми поглощения поверхностных и внутренних центров при созревании эмульсии. Относительное расположение тех и других кривых показывает, что изменение светочувствительности соответствует начальной стадии формирования примесных центров, т. е. стадии образования первичных центров, тогда как рост вуали связан с процессом накопления вторичных и притом поверхностных центров.

Следует обратить еще внимание на противоположный ход поглощения поверхностных и внутренних центров при длительном созревании, что ранее наблюдалось при термостатном старении эмульсии [8]. Рост внутреннего примесного поглощения может быть объяснен миграцией серебра по дефектам в более глубокие части микрокристаллов, где оно не подвергалось при обычных условиях окислению. Уменьшение поверхностного поглощения, вероятно, связано также с постоянным ростом частиц серебра, который и приводит к инверсии вуали.

Химическое и фотохимическое восстановление в соответствии с приведенными выше данными состоит из нескольких элементарных процессов. В начальный период образования простейших, молекулярного типа, частиц происходит при непосредственном участии находящихся в дефектах подвижных ионов серебра. Вместе с тем люминесцентные исследования [5] показали, что первичные центры эффективно локализируют положительные дырки, а следовательно, также подвижные ионы серебра, но не являются ловушками электронов, тогда как вторичные, предколлоидные, центры служат центрами захвата электронов. Отсюда можно сделать вывод, что рост молекулярных центров происходит по механизму Митчелла [9] до того критического состояния, когда они приобретают электроакцепторные свойства. С этого момента их последующий рост осу-

ществляется по механизму Герни и Мотта [10]. Иными словами, можно предположить следующую схему эволюции примесных центров:



Основываясь на изложенном, можно считать, что приведенная схема описывает превращения в трех основных стадиях фотографического процесса, выражая его внутреннее химическое единство. Вместе с тем эта схема указывает лишь на подобие превращений, т. е. на их принципиальное сходство. Отличие механизма фотохимического и химического восстановления заключается прежде всего в различном происхождении электронов, участвующих в реакции образования свободного серебра.

Механизм избирательности проявления

Поскольку эмульсионные микрокристаллы защищены желатиной, тормозящей реакцию восстановления, то первым и основным условием возникновения избирательности процесса должно являться снижение энергии активации этой реакции у тех микрокристаллов, которые образуют скрытое изображение, т. е. наличие у центров проявления каталитической активности.

Как было показано выше, в эмульсионных слоях, соответствующих практически полезной области созревания (до достижения максимального значения S), центры скрытого изображения, быстро накапливающиеся в определенном интервале экспозиций, характеризуются высокой каталитической активностью, тогда как подавляющая часть центров вуали в указанной области созревания такой активностью не обладает. Эта особенность и является тем принципиально важным качеством эмульсий, которое обеспечивает избирательность проявления и, следовательно, вообще возможность получения фотографического изображения. Различие между центрами латентной вуали в начальный период созревания (до максимальной S) и центрами скрытого изображения подтверждается также измерениями энергий активаций для вуали и скрытого изображения [11].

Сама реакция восстановления представляет собой электрохимический процесс, в котором инициирующие его центры играют роль серебряного электрода. Такой характер проявления был впервые установлен в 1877—1879 гг. Лермантовым [12] следующим опытом. Если растворы проявителя и нитрата серебра отделить друг от друга мембраной и затем замкнуть их серебряной проволокой, то на ее конце в растворе нитрата выделяются кристаллики металлического серебра. Отсюда следует, что центры проявления, кроме наличия у них каталитической активности, должны быть окружены свободными ионами серебра, обладать электроакцепторной способностью и иметь электронную проводимость. Обязательность последнего свойства была подтверждена Фаерманом и Воейковой [13], наблюдавшими ускорение реакции восстановления серебра в физическом проявителе (в присутствии желатины) под влиянием золь только тех веществ, которые обладали электронной или смешанной проводимостью.

Таким образом, чтобы серебряный центр был способен инициировать проявление и создавать такую скорость восстановления, которая обеспечивала бы избирательность процесса, необходимо, очевидно, соблюдение четырех условий:

- 1) наличие у центра каталитической активности;
- 2) достаточной концентрации около него свободных ионов серебра;
- 3) электроно-акцепторной способности центра;
- 4) свойства электронной проводимости.

Первое условие обеспечивается аморфной структурой центров скрытого изображения, т. е. их повышенным энергетическим потенциалом. Это подкрепляется [14] снижением энергии активации реакции проявления со временем химического созревания и ее повышением при разрушении или деактивации центров. Соблюдение второго условия вытекает из наблюдения расширения твердой фазы эмульсии в стадии индукционного периода. Наличие у центров скрытого изображения электроно-акцепторной способности следует из приведенных выше соображений об эволюции активных центров и подтверждается данными люминесцентных исследований. Что касается свойства электронной проводимости, то можно думать, что оно возникает в индукционном периоде проявления в результате «дестройки» центров скрытого изображения до состояния центров проявления.

Преобразование центров скрытого изображения в центры проявления

Процесс «дестройки» заключается, по-видимому, в следующем. Аморфные центры скрытого изображения, принадлежащие к числу вторичных (предкристаллических) центров, вероятно, не обладают еще электронной проводимостью. Однако вследствие электроно-акцепторной способности они могут захватывать электроны от восстановителя и в результате нейтрализации ионами серебра увеличиваться в размере. По мере роста они становятся все более термодинамически неустойчивыми, что может вызвать локальное упорядочение структуры. С появлением в таком центре кристаллического участка, а следовательно, сочетания электропроводимой части с электроно-акцепторной и каталитически активной оканчивается выделением все условия, определяющие для данного кристалла индивидуальную скорость восстановления. Как показал Мейдингер [15], время проявления отдельных микрокристаллов зависит только от индукционного периода; следовательно, можно считать, что это и есть время «дестройки», которое, по всей вероятности, определяется близостью центров скрытого изображения к состоянию центра проявления. Поэтому можно говорить о центрах скрытого изображения разной дисперсности, что подтверждается хорошо известным различием фотографического действия, проявляющийся при равной освещенности.

Таким образом по ходу проявления образуются новые активные центры, то есть процесс должен быть автокаталитическим. Вместе с тем явление созревания может, по-видимому, объясняться, с одной стороны, уменьшением каталитической активности вследствие глубокой кристаллизации аморфных центров, а с другой — ретроградным аморфизмом еще не полностью закристаллизовавшихся центров.

«Дестройка» может, очевидно, начинаться (по механизму Митчелла) также с ионных центров и даже с поверхностных дефектов, но тогда вначале удлиняется индукционный период процесс будет все меньше отличаться от спонтанного проявления, т. е. все больше будет нарушаться обратимость, а следовательно, ухудшаться качество изображения.

Заключение

В настоящем сообщении впервые даны об условиях обратимости проявления, который приводит к увеличению скорости восстановления микрокристаллов, составляющих скрытое изображение. Такими кри-

сталлами надо считать те, в которых под действием света образовались центры, наиболее близкие по состоянию к центрам проявления. На основании результатов экспериментальных наблюдений за эволюцией примесных центров при созревании и фотоллизе и сопоставления этих данных с электрохимической моделью восстановления серебра при проявлении рассмотрены условия, которые должны обеспечить повышенную скорость проявления микрокристаллов, строящих изображение. Для этого центры проявления должны обладать следующими свойствами: иметь каталитическую активность, электроно-акцепторную способность и электронную проводимость. Кроме того, около центров должна поддерживаться достаточная концентрация свободных ионов серебра. Центры скрытого изображения могут и не иметь всех необходимых свойств, а именно вследствие их аморфности у них должна отсутствовать проводимость. Это свойство они приобретают на протяжении индукционного периода, вероятно, в результате частичного упорядочения их структуры.

* * *

После нашего сообщения появилась работа [16], в которой фотографический процесс рассматривается в термодинамическом аспекте. В связи с этим в изложенные представления следует внести некоторые уточнения, а именно: 1) накопление при созревании аморфных частиц серебра можно рассматривать как образование его пересыщенного твердого раствора; 2) при экспонировании фотоллиз ведет к повышению пересыщения и возникновению новой фазы — зародышей металлического серебра, являющихся центрами скрытого изображения; 3) проявление начинается индукционным периодом — дестройкой центров скрытого изображения до активных центров проявления; 4) самый процесс проявления происходит вследствие способности кристаллических зародышей серебра беспрепятственно расти за счет распада его пересыщенного раствора с выделением свободной энергии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. А. Кириллов. Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галонидного серебра. Изд. АН СССР, М., 1954, 17.
- [2] Ж. Л. Броун. Офт. и спектр., 1959, 7, 421.
- [3] И. М. Ратнер, К. В. Чибисов, В. А. Каргин, Wiss. Phot., Intern. Konf., Köln, 1956, 267.
- [4] К. В. Чибисов, Б. Г. Варшавер, Z. wiss. Phot., 1962, 56, 185.
- [5] В. М. Белоус, К. В. Чибисов, Докл. АН СССР, 1964, 156, 121.
- [6] J. Eggert, H. Fischer, Z. Elektrochemie, 1958, 62, 230, 393.
- [7] К. В. Чибисов, А. А. Трубикина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 453.
- [8] А. Б. Пятицкая, Л. П. Мельничук, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 321.
- [9] J. W. Mitchell, i. Sonderheft, Photogr. Korr., 1957.
- [10] N. F. Mott, R. W. Gurney. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, М., 1950, 254 (пер. с англ., 1948, Оксфорд).
- [11] В. И. Шеберстов, Кинотехника, 1963, 3, 54.
- [12] В. В. Лермантов, Ж. Русск. физ.-хим. общ. и Физ. общ. при СПб. ун-в., 9, вып. 7, фл. отд., 1877, 296; О химическом и фотографическом действии света, СПб., 1879.
- [13] Г. П. Фаерман, Е. Д. Воейкова, Усп. научн. фотогр., 1955, 4, 150.
- [14] В. И. Шеберстов, В. П. Донатова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, 277; В. И. Шеберстов, А. С. Хейнман, М. С. Бородкина, там же, 1962, 7, 182.
- [15] W. Meidinger, Phys. Z., 1935, 36, 312.
- [16] Е. А. Галашии, ДАН СССР, 1966, 171, 366.

Ю. П. ГОРОХОВСКИЙ, Г. Л. ПОЛОВЦЕВА, А. Л. ШАМШЕВА

КИНЕТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ. I

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

§ 1. Постановка задачи

Одним из малоисследованных вопросов теории фотографического проявления является кинетика начальной стадии этого процесса.

Чувствительность обычно применяемых денситометрических приборов не позволяет оценить динамику накопления серебра на ранней стадии проявления, пока оптическая плотность не достигнет 0,02—0,03. Между тем начальный (индукционный) период проявления, отсвечивающий преимущественно отложению серебра, лежащим ниже этой точки, обычно длится 10²—10³ мин, что достаточно, тем временем, в течение которого компоненты проявителя проникают сквозь всю толщину эмульсионного слоя, индуцирующего проявление [1].

То обстоятельство, что начальный участок кривой кинетики проявления $D=f(t_{пр})$, определенный обычными сенситометрическими средствами, обладает изогипсностью со временем градиентом и не описывается уравнением Шнипперда и Миза [2], дает основание считать, что на этой стадии процесс вытеснения серебра носит автокаталитический характер.

Исследование подобных средств фотоэлектронной техники, а также применение микроаналитических химических методов позволяют проникнуть в исследуемую область индукционного периода.

В настоящей работе сделана попытка исследовать кинетику начальной стадии фотографического проявления с помощью двух принципиально различных методов: особо чувствительного фотоэлектрического метода измерения приращения оптических плотностей в эмульсионном слое (часть I) и микроаналитического calorиметрического метода определения поверхностных концентраций серебра (часть II) [3].

§ 2. Методика и объекты фотометрического исследования

Для измерения происходящего при проявлении приращения оптических плотностей эмульсионного слоя в диапазоне от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,10 применялась лабораторная установка, представлявшая собой двухлучевой фотометр (рис. 1). Для фотоумножителя ФЭУ-32, на который подавалось напряжение питания порядка 1300 в от стабилизированного выпрямителя ВС-16, были включены навстречу друг другу через катодный повторитель, на выходе которого располагался самониступающий элек-

тронный потенциометр ЭПП-09. С помощью трех интерференционных светофильтров из белого света ленточной лампы накаливания СИ-14 (6 в, 17 а) выделялись зоны неактивного по отношению к фотографическому слою света с λ_{max} , равной 670, 690 и 720 нм, при $\Delta\lambda_{0,1;max} = 25 \div 30$ нм. Объект исследования — сухая, частично проявленная пленка — помещался вплотную к торцу одного из фотоумножителей; в том же пучке располагался весьма пологий графитовый оптический клин на стекле с максимальной разностью плотностей 0,01. Специальный механизм позволял осуществить подвижку объекта в своей плоскости. Во втором пучке помещались два других клина (назовем их компенсационными) с максимальными плотностями D_{max} , равными 0,05 и 0,50.

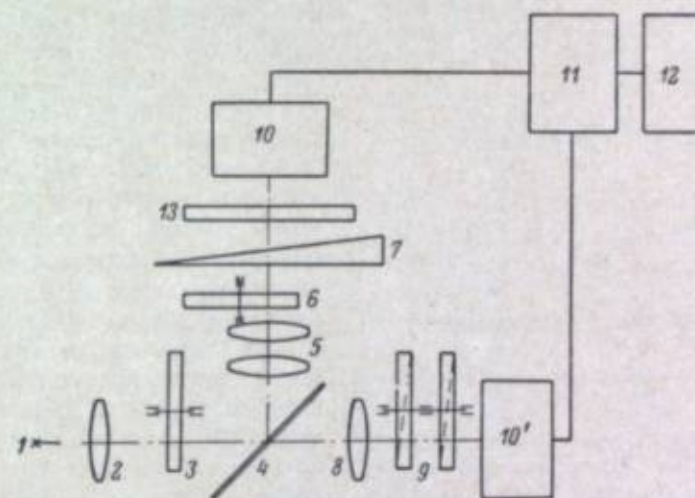


Рис. 1.
Схема двухлучевого фотометра.

1 — источник света (ленточная лампа); 2 — конденсор; 3 — набор интерференционных фильтров; 4 — полупрозрачное зеркало; 5 — объект 1: 0,8; 6 — набор серых фильтров для грубой регулировки уровня освещения; 7 — линзовый серый измерительный клин; 8 — линза; 9 — круговые компенсационные клинья (грубый и тонкий); 10 и 10' — фотоумножители; 11 — катодный повторитель; 12 — самониступающий электронный потенциометр; 13 — объект измерения.

Измерения производились методом частичной компенсации, описываемым ниже.

Объект исследования представлял собой либо обычную пленку Кинопозитив МЗ, либо специально политую на Казанском химзаводе пленку со слоем несенсибилизированной высокочувствительной и высококонтрастной бромидосеребряной эмульсии пленки Панхром-10 толщиной 12 мк. Обозначим для краткости эти слои МЗ и соответственно НС.

Пленки экспонировались в сенситометре ФСР-4 со ступенчатым клином, снабженным маской, при которой получалась сенситограмма с очередно засвеченными и незасвеченными полями (т. е. с постоянной 0,30, а не 0,15). Проявление пленок производилось в кювете с кистью в разбавленных проявителях, состав которых будет указан в следующем параграфе. Проявление останавливалось разбавленной уксусной кислотой, после чего пленка тщательно промывалась, сушилась и измерялась на всех полях с помощью нашего фотометра, а затем подвергалась фиксации, промыванию и высушиванию, после чего опять измерялась.

Измерения проводились следующим образом. При помещении в световой пучок незасвеченного участка образца компенсационными клиньями прибора устанавливается нулевой сигнал на потенциометре. Затем образец

перемещается, и в световой пучок попадает соседнее засвеченное поле сенситограммы. Равновесие нарушается, и перо самописца отклоняется на величину, с достаточной степенью точности пропорциональную плотности почернения.¹ Для градуировки этих отклонений в величинах оптических плотностей периодически производят запись известной плотности измерительного клина, расположенного в том же пучке и в свою очередь прокалиброванного методом прямого отсчета.

Каждое значение приращения плотности (интегральной в геометрическом отношении), происходящее в результате проявления как в неотфиксированных (сильно рассеивающих свет), так и в отфиксированных (прозрачных) слоях, находилось по разности между значениями плотности экспонированного участка и среднеарифметическим значением плотностей соседних с ним с двух сторон неэкспонированных участков. Необходимость применения такого способа измерений была вызвана большой, применительно к высокой чувствительности прибора, неоднородностью оптической плотности по поверхности эмульсионного слоя. Такие неоднородности складываются, с одной стороны, из неравномерности распределения галоидного серебра в слое и неоднородности толщины слоя и, с другой — из колебаний плотности образующейся вуали вследствие неравномерности проявления.

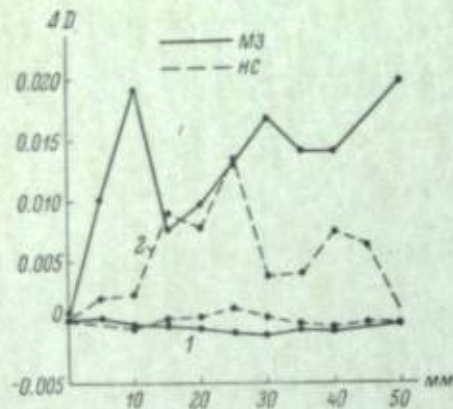


Рис. 2. Кривые флуктуации плотностей вдоль отдельных образцов эмульсионных слоев — непроявленных (1) и проявленных (2) — обоих типов исследованных пленок.

Как показали специальные опыты (рис. 2), флуктуации плотности могут достигать $\Delta D = 0.020$ у пленки МЗ и $\Delta D = 0.012$ у пленки НС. Поэтому суммарная точность нашего метода при измерении пленок, не подвергшихся фиксации, может быть оценена примерно в 0.003 единицы оптической плотности. Точность определения плотности у отфиксированных образцов составляет примерно 0.001 единицы плотности.

Эти точности соизмеримы с точностями измерений в опытах Броуна и Чибисова [4], исследовавших кинетику проявления низкоконцентрированных (почти одноярусных) слоев различными проявителями обычных концентраций.

Спектральный участок, в котором должны производиться измерения, не может быть расположен ни ниже $\lambda = 600-650$ нм ввиду возможной в противном случае засветки образца, ни выше $\lambda = 750$ нм, отвечающей длинноволновой границе чувствительности ФЭУ. Были поставлены специальные опыты по выяснению степени спектральной избирательности поглощения отложений серебра в частично проявленном эмульсионном слое, которые мы для краткости будем называть дальше *субпочернениями*.

¹ Намеренная методом прямого отсчета разность плотностей двух полей $\Delta D = \lg\left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)$, где x — сигнал при измерениях первого поля, а Δx — изменение величины x при переходе ко второму полю. При малых значениях ΔD $\lg\left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right) \approx 0.4343 \frac{\Delta x}{x}$, где в условиях наших опытов $x = \text{const.}$

В таблице представлены результаты соответствующих измерений для 14 различно экспонированных и различно проявленных полей.

Мы видим, что различия в значениях монохроматических оптических плотностей одного и того же участка проявленного слоя лежат внутри границ точности метода измерений, обусловленных пространственными колебаниями плотности слоя. Поэтому такой степенью спектральной селективности поглощения можно пренебречь. Аналогичные результаты были получены на отфиксированных слоях, т. е. для субпочернений в нерассеивающей среде. Все эти данные согласуются с наблюдениями Броуна и Чибисова [4, 5]. Таким образом, измерения могут произво-

Значения оптических плотностей, характеризующие степень спектральной избирательности светопоглощения субпочернений

$t_{\text{пр. сек.}}$	D_{λ}					
	$H_1 = 5 \text{ лк} \cdot \text{сек.}; \lambda, \text{ нм}$			$H_2 = 20 \text{ лк} \cdot \text{сек.}; \lambda, \text{ нм}$		
	670	690	725	670	690	725
80	—	—	—	0.0038	0.0020	0.0030
100	0.0038	0.0028	0.0028	0.0100	0.0066	0.0076
120	0.0038	0.0022	0.0028	0.0128	0.0098	0.0114
140	0.0158	0.0158	0.0164	0.0270	0.0276	0.0286
160	0.0174	0.0158	0.0170	0.0380	0.0384	0.0390
180	0.0324	0.0354	0.0330	0.0556	0.0636	0.0596
200	0.0330	0.0340	0.0364	0.0560	0.0576	0.0566

диться в любом участке неактивной зоны. Практически оказалось удобнее всего производить измерения в зоне с $\lambda_{\text{макс}} = 670$ нм. Ширина этой зоны не должна превышать указанных выше $25-30$ нм, поскольку сами применяемые в установке графитовые клинья обладают заметной селективностью поглощения.

Специальные опыты были поставлены также для того, чтобы выяснить, влияет ли на величины интегральных плотностей субпочернений характер освещения образца при его измерении, т. е. сам факт наличия высокодисперсного бромистого серебра в проявленном слое. С этой целью как отфиксированные, так и неотфиксированные слои измерялись описанным выше способом и вслед за тем измерялись при дополнительной установке перед измеряемым образцом (со стороны источника света) в контакте с ним неэкспонированного, непроявленного и неотфиксированного эмульсионного слоя. Оказалось, что наличие дополнительного светорассеивающего слоя не отражается на величине плотности субпочернения ни в том случае, когда измеряемый образец отфиксирован, ни когда он не отфиксирован. Таким образом, переход от направленного освещающего пучка к диффузному не сказывается на результатах измерения интегральных плотностей на нашей установке.

§ 3. Кинетика проявления нормально экспонированных слоев

Изучалось действие проявителей двух типов: гидрохиноновых и парафенилендиаминовых, молекула проявляющего вещества которых характеризуется соответственно двумя отрицательными зарядами иона в пер-

вом случае и нулевым зарядом — во втором [6]. За основу были взяты следующие рецепты.

Гидрохиноновый проявитель

$C_6H_4(OH)_2$	— 6,5 г ($C=0,06 M$)
Na_2SO_3 (безв.)	— 25 г
Na_2CO_3 (безв.)	— 62 г
KBr	— 0,1 г
H_2O	— до 1 л

Парафенилендиаминовый проявитель

$C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$	— 14,5 г ($C=0,08 M$)
Na_2SO_3 (безв.)	— 25 г
NaOH	— 4 г
H_2O	— до 1 л

Использовались разбавленные проявители: гидрохиноновый разбавлялся в 2 и 4 раза, а парафенилендиаминовый — в 10 и 20 раз.

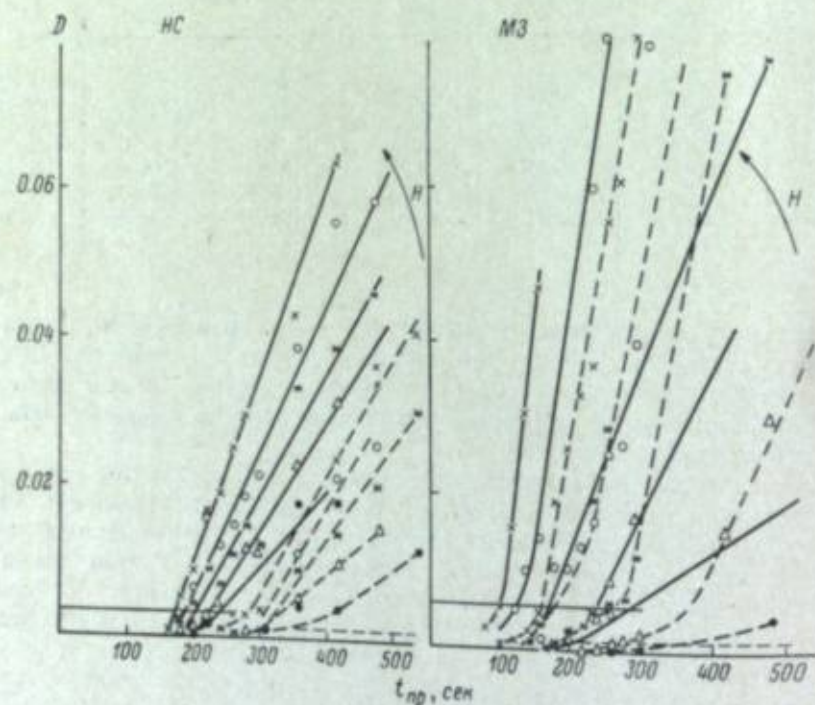


Рис. 3. Кривые кинетики проявления обеих исследованных пленок в гидрохиноновом проявителе, разбавленном 1:4, до фиксации (сплошные линии) и после (пунктирные).

Отдельные кривые отвечают разным экспозициям, изменявшимся от 1 до 20 лк · сек. Горизонтальные линии характеризуют уровень точности измерений.

Все опыты производились в двух вариантах — без фиксации слоя и с его фиксированием в 25%-м растворе гипосульфита в течение 5 мин. без перемешивания.

Семейства кривых кинетики проявления в гидрохиноновых проявителях приведены на рис. 3 и 4. Соответственно на рис. 5—7 приведены аналогичные кривые для парафенилендиаминовых проявителей. На каждом рисунке горизонтальной прямой указан уровень точности

метода. Разные кривые этого семейства отвечают разным экспозициям. Сплошными линиями отмечены кривые, отвечающие опытам, в которых фиксирование после проявления не производилось, а пунктирными — кривые, отвечающие случаям проявления и фиксирования. Данные, аналогичные приведенным на рисунках, были получены и при других условиях: при различных толщинах эмульсионного слоя (см. § 5) и при различных разбавлениях проявителя, а также для разбавленного глицинового проявителя.

Мы видим, что почти на всем протяжении кривые кинетики в пределах точности опыта прямолинейны. Лишь вблизи границы точности метода в некоторых случаях наблюдается криволинейность.

С другой стороны, обнаруживается, что между кривыми для отфиксированных и неотфиксированных образцов имеется существенное различие в смысле их положения относительно оси абсцисс. Плотности субпечернений в отфиксированных слоях существенно меньше, и поэтому кривая смещается в сторону больших экспозиций. При этом криволинейная часть кривых кинетики слоев, подвергавшихся фиксированию, отвечает прямолинейной части кривых кинетики слоев, не подвергавшихся фиксированию. В § 5 будет специально рассмотрен вопрос о влиянии фиксирования на уровень плотностей субпечернений.

Полученные результаты указывают, во-первых, на то, что на начальной стадии проявления кривая кинетики не носит характера возрастающей экспоненты, как то должно было бы быть при чисто автокаталитическом механизме начальной стадии проявления. Не совсем ясно, почему кривая кинетики носит линейный характер. Может быть высказано предположение, что здесь сказываются две противоположные тенденции: уменьшение скорости реакции проявления со временем по закону псевдомономолекулярной реакции (затухающая экспонента) и возрастание скорости реакции со временем из-за увеличения числа и активной поверхности катализирующих реакцию серебряных центров.

Полученные результаты свидетельствуют, во-вторых, о существовании сильного воздействия фиксирующего раствора на субпечернения. В § 2 было показано, что различие плотностей отфиксированного и не подвергавшегося фиксированию слоев не представляет собой кажущегося оптического эффекта, выражающегося в различии поглощения света субпечернением, когда оно распределено в светорассеивающей или прозрачной среде. Представляется почти несомненным, что наблюдавшийся в наших опытах эффект есть химическая реакция окисления металлического серебра с последующим частичным или полным растворением частиц. Это обстоятельство указывает на то, насколько осторожно надо относиться к интерпретации реакции фотографического проявления, если

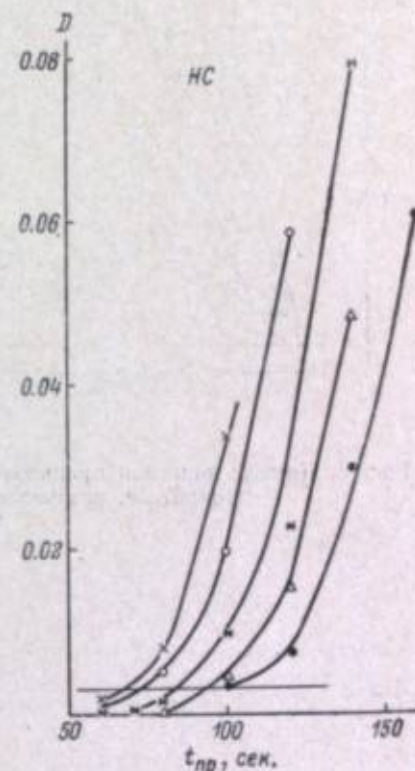


Рис. 4. Кривые кинетики проявления одной из пленок в гидрохиноновом проявителе, разбавленном 1:2, без фиксации.

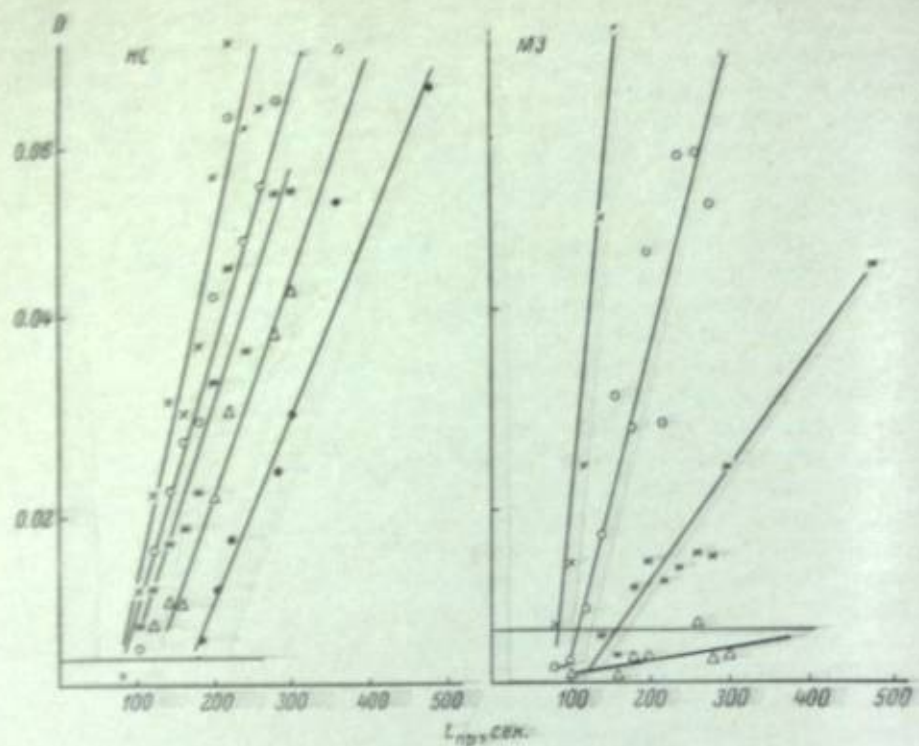


Рис. 5. Кривые кинетики проявления обеих пленок в парафенилендиаминном проявителе, разбавленном 1 : 20, без фиксирования.

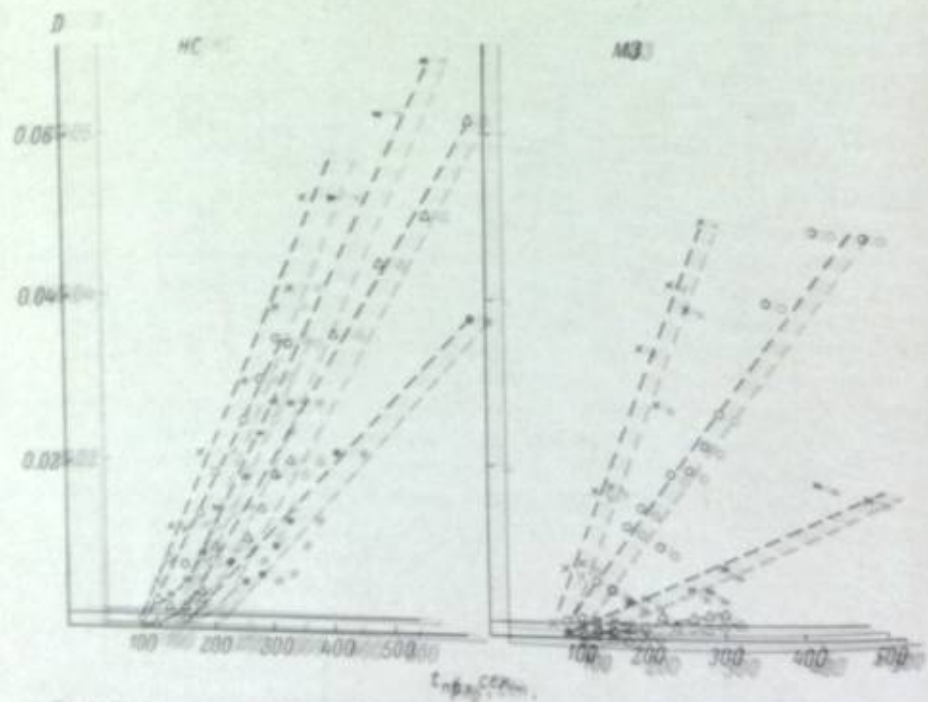


Рис. 6. Кривые кинетики проявления обеих пленок в парафенилендиаминном проявителе, разбавленном 1 : 20, с фиксированием.

расценивать ее, как это обычно делают, по результатам двух процессов — и проявления, и фиксирования.

Может быть высказано опасение, что обычное в теории проявления отождествление оптических плотностей почернений с концентрациями серебра в них не может быть распространено на область очень малых плотностей, которые могут не подчиняться закону Бугера и где, таким образом, нельзя говорить о сколько-нибудь постоянном значении фотометрического эквивалента.

Как будет показано в следующей статье [3], исследование кинетики проявления путем оценки фотографического эффекта в поверхностных концентрациях металлического серебра приводит к результатам, если не совпадающим, то аналогичным полученным в данной работе.

§ 4. Кинетика проявления сильно экспонированных слоев

Особое место занимают опыты проявления слоев, подвергшихся действию настолько больших экспозиций, что количество фотолитически образовавшегося серебра существенно превосходило обычное скрытое изображение (экспозиции достигали 50 000 лк · сек.).

Соответствующие кривые кинетики приведены на рис. 8—10. На этих рисунках показаны горизонтальные полосы, в пределах которых при каждой из экспозиций заключены значения оптических плотностей скрытого изображения (отложения фотолитического серебра) в неподвергавшихся фиксированию образцах. Ширина полосы отвечает разбросу значений плотности параллельных опытов. Мы видим, что и при больших экспозициях кривые кинетики для не подвергавшихся фиксированию образцов вплоть до уровня скрытого изображения почти или совершенно прямолинейны. Начало каждой кривой кинетики «тонет» в колебаниях плотности, обусловленных невоспроизводимостью опытов. В условиях наших опытов можно назвать периодом индукции время проявления, при котором кривая кинетики «отрывается» от полосы скрытого изображения. Как видно из кривых, значения периода индукции в каждом из проявителей довольно мало зависят от экспозиции, в особенности если учесть, что диапазон экспозиций в этих опытах достигал двух порядков. Период индукции для отфиксированных слоев, где начальный участок действительно несколько криволинеен, как и должно быть, мало отличается от периода индукции, определенного по образцам, не подвергавшимся фиксированию. Отличие этих результатов от результатов, полученных для нормальных экспозиций (рис. 3 и 5), может быть объяснено топочимическими различиями между центрами скрытого изображения в их обычном пони-

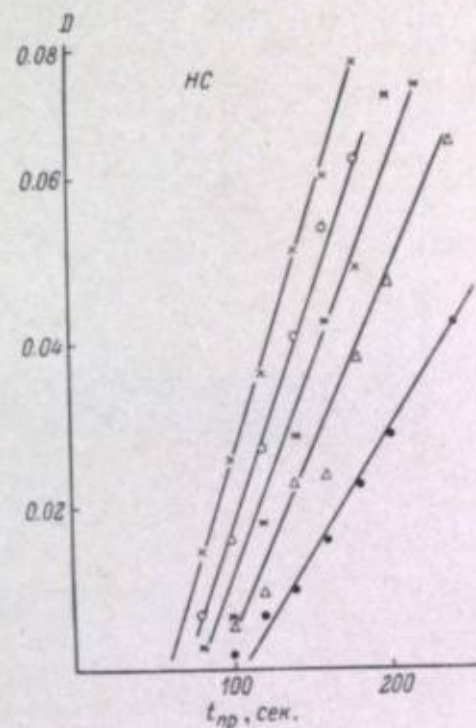


Рис. 7. Кривые кинетики проявления одной из пленок в парафенилендиаминном проявителе, разбавленном 1 : 10, без фиксирования.

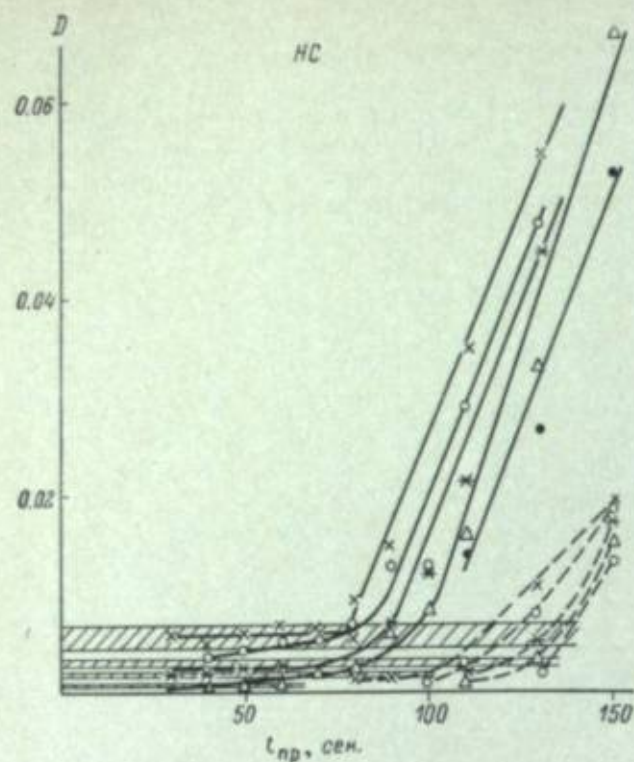


Рис. 8. Кривые кинетики проявления переэкспонированных пленок НС ($H=400-6400$ лк·сек.) в гидрохиноновом проявителе, разбавленном 1:4, до фиксирования (сплошные линии) и после (пунктирные линии).

Разные кривые отвечают разным экспозициям. Горизонтальные полосы характеризуют диапазон значений плотностей отложенной фотохимического серебра для соответствующих экспозиций.

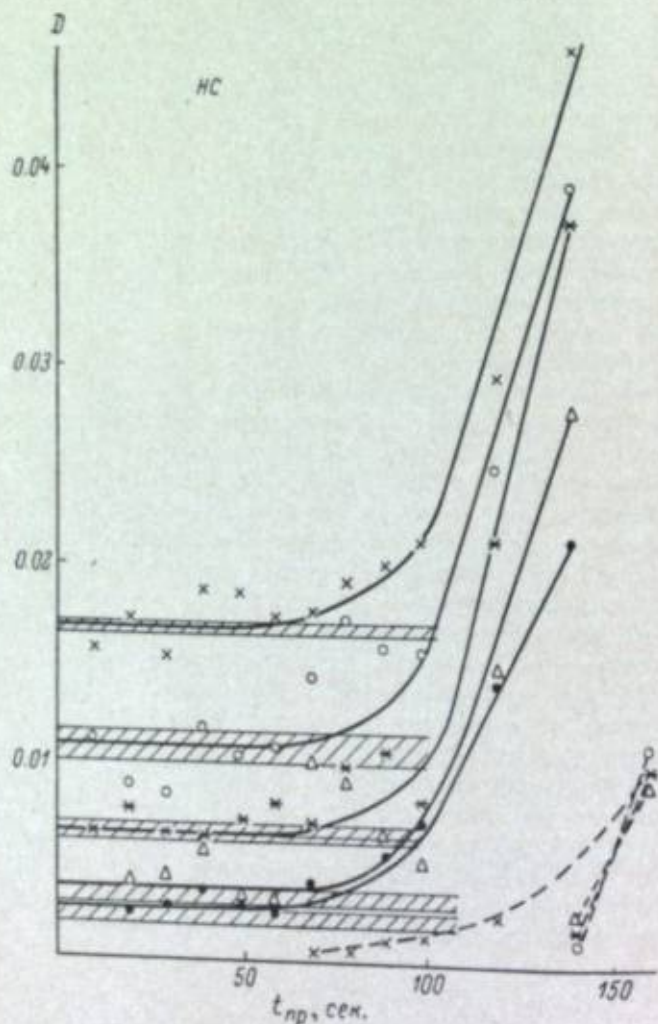


Рис. 9. Кривые кинетики проявления переэкспонированных пленок НС ($H=3400-50000$ лк·сек.) в гидрохиноновом проявителе, разбавленном 1:4. Обозначения те же, что и на рис. 8.

маши и теми образованиями фотолитического серебра, с которыми мы имеем дело при больших экспозициях (при очень больших передержках).

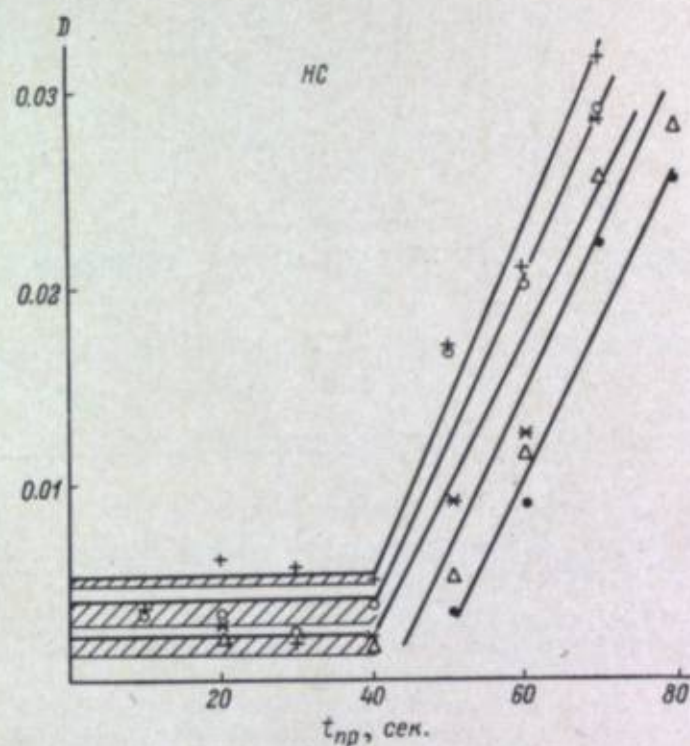


Рис. 10. Кривые кинетики проявления переэкспонированных пленок НС ($H=400-6400$ лк·сек.) в параформальдегидном проявителе, разбавленном 1:10.

§ 5. Влияние фиксирования на плотности субпочернений

Выше было показано, что операция фиксирования приводит к существенному уменьшению оптической плотности субпочернений. В § 2 мы уже указывали, что этот эффект не связан с чисто оптическими явлениями различия светопоглощения одного и того же отложения серебра в условиях рассеивающей и нерассеивающей среды. По-видимому, в растворе тиосульфата происходят химические реакции с металлическим серебром, приводящие к образованию ионов серебра и их переходу в раствор.

Были поставлены специальные опыты по изучению действия разных фиксирующих растворов (не содержащих кислоты) на различно экспонированные образцы. Как видно из рис. 11, во всех фиксажах наблюдается одно и то же явление: падение плотности при малых временах фиксирования. Выраженная в процентах убыль плотности $\frac{\Delta D}{D}$ практически не зависит от абсолютного уровня плотности до фиксирования.

Интересно, что растворение субпочернений происходит не только в растворах тиосульфата натрия, обладающих при определенных условиях окислительной функцией, но и в растворах сульфита натрия.

Аналогичные опыты на эмульсионных слоях разной толщины (9 и 24 мк) показали, что с ростом толщины величина $\frac{\Delta D}{D}$ возрастает.

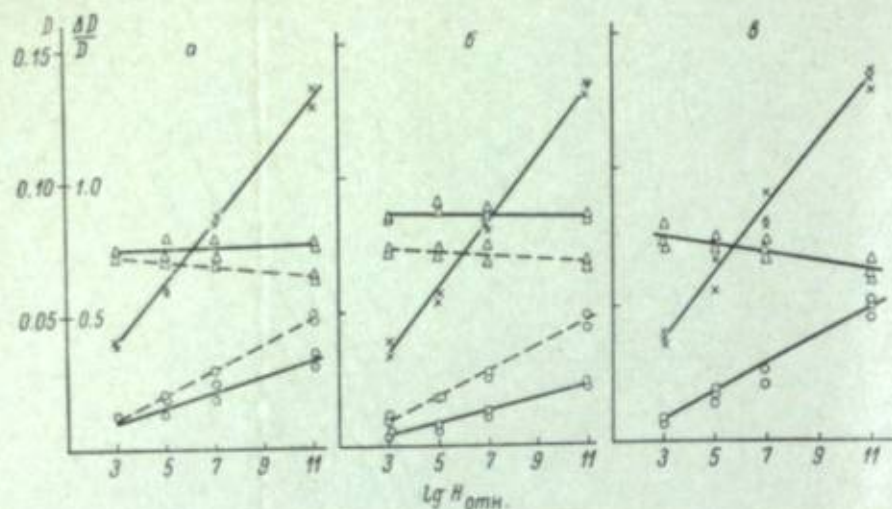


Рис. 11. Зависимость плотности субпочернений на пленке МЗ от условий фиксации: в 25%-м $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (а), в 25%-м $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ +5%-м NH_4Cl (б) и в 25%-м Na_2SO_3 (в).

Крестики — характеристическая кривая до фиксации; кружки — характеристические кривые после фиксации; треугольники — относительная убыль оптической плотности. Время фиксации: пунктирные линии — 3—8 мин., сплошные линии — 1—3 суток.

§ 6. Выводы

1. Разработана фотоэлектрическая методика измерения оптической плотности субпочернений, образующихся в обычных эмульсионных слоях на начальной (индукционной) стадии фотографического проявления различными проявителями.

2. Установлено, что возрастание плотности со временем проявления происходит по закону, весьма близкому к линейному, и сделана попытка истолкования этого явления.

3. Обнаружено, что процесс фиксации существенно понижает плотности субпочернений.

4. При очень сильных засветках удалось проследить ход кривой кинетики проявления начиная непосредственно от скрытого изображения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. Б. Влѳмберг, И. М. Давыдкин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 81.
- [2] К. Миз. Теория фотографического процесса. Гостехтеориздат, М—Л., 1949, гл. XI.
- [3] Ю. Н. Гороховский, В. П. Купчинская-Баранова, В. Г. Баранова, настоящий сборник, стр. 41.
- [4] Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 59.
- [5] Ж. Л. Броун, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 140.
- [6] Т. Н. Яшез, J. Phys. Chem., 1939, 43, 701.

Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ, В. П. КУПЧИНСКАЯ-БАРАНОВА,
В. Г. БАРАНОВА

КИНЕТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ. II

МИКРОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

§ 1. Введение

В предыдущей статье [1] были описаны результаты исследования начальной (индукционной) стадии фотографического проявления реальных эмульсионных слоев с помощью фотометрического метода, позволяющего надежно измерять оптические плотности таких отложений серебра (субпочернений, как мы их назвали), которые недоступны измерению с помощью обычных денситометров: до 0.003 на не подвергавшихся фиксации и до 0.001 на отфиксированных фотографических слоях.

В настоящей статье излагаются результаты другого аналогичного исследования; здесь отложения металлического серебра на проявленных и отфиксированных слоях количественно оценивались поверхностными концентрациями серебра. Параллельное изучение одного и того же процесса двумя принципиально различными методами позволяет получить более объективное представление о количественных закономерностях этого процесса, нежели это удастся при использовании лишь одного метода.

§ 2. Методика и объекты исследования

Для измерения поверхностных концентраций серебра, образующегося на начальной стадии проявления, был использован микроаналитический колориметрический метод, предложенный Файглем [2] для анализа серебра в сплавах и впервые примененный Шишкиной [3] для анализа фотографических почернений. Описание этого метода в применявшейся нами форме содержится в другой нашей статье [4]. Единственное отличие, которое имело место в данной работе, заключалось в использовании для анализа в 15—20 раз больших площадок проявленного фотографического слоя: 3—4 см² вместо 0.2 см², применявшихся ранее. Это было необходимо как из-за малой величины измерявшихся концентраций, так и в особенности ввиду неоднородности эмульсионного слоя, очень ощутимой при малых плотностях (рис. 2 в [1]).

Объектами исследования были те же фотографические материалы, что и в [1]: пленка Кинопозитив МЗ и слой специально политой не-сенсibilизированной эмульсии пленки Панхром-10 (сокращенно далее обозначаемые МЗ и НС).

Плотность оптического эквивалента субочернений D_{Σ} (в оп. ед.) зависит от времени проявления $t_{пр}$ и от концентрации серебра C_{Ag} в пленке. Экспериментально установлено, что зависимость D_{Σ} от $t_{пр}$ и C_{Ag} имеет вид: $D_{\Sigma} = k \cdot C_{Ag}^n \cdot t_{пр}^m$, где k — коэффициент пропорциональности, n и m — показатели степени. Значения n и m зависят от условий проявления и от типа пленки.

Плотность оптического эквивалента субочернений D_{Σ} (в оп. ед.) зависит от времени проявления $t_{пр}$ и от концентрации серебра C_{Ag} в пленке. Экспериментально установлено, что зависимость D_{Σ} от $t_{пр}$ и C_{Ag} имеет вид: $D_{\Sigma} = k \cdot C_{Ag}^n \cdot t_{пр}^m$, где k — коэффициент пропорциональности, n и m — показатели степени. Значения n и m зависят от условий проявления и от типа пленки.

Плотность оптического эквивалента субочернений D_{Σ} (в оп. ед.) зависит от времени проявления $t_{пр}$ и от концентрации серебра C_{Ag} в пленке. Экспериментально установлено, что зависимость D_{Σ} от $t_{пр}$ и C_{Ag} имеет вид: $D_{\Sigma} = k \cdot C_{Ag}^n \cdot t_{пр}^m$, где k — коэффициент пропорциональности, n и m — показатели степени. Значения n и m зависят от условий проявления и от типа пленки.

§ 3. Результаты опытов

Результаты опытов приведены на трех рисунках.

На рис. 1 представлены кривые кинетики проявления обложки материала при разных экспозициях.

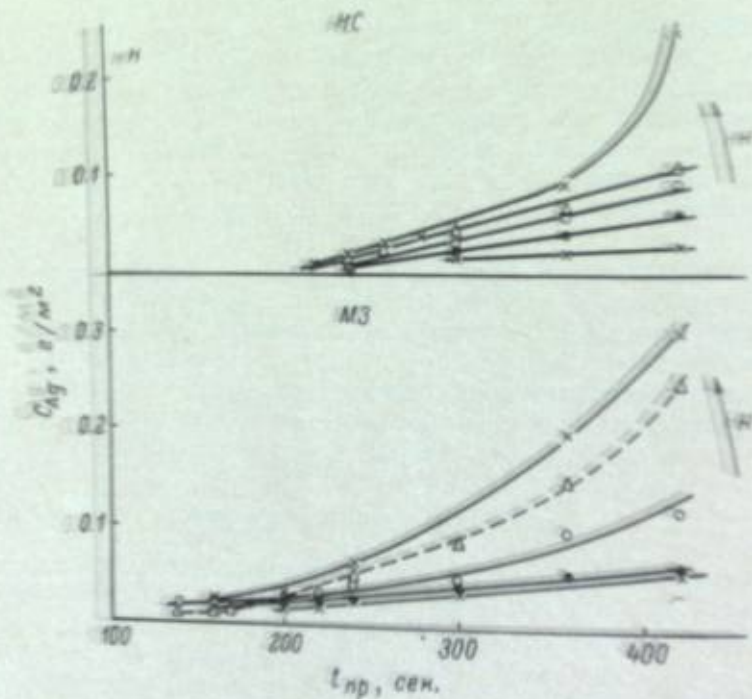


Рис. 1. Кривые кинетики проявления исследуемых пленок в концентрационном выражении.

Отдельные кривые отвечают разным режимам экспозиции, наметившимся от 1 до 30 сек. эксп.

На рис. 2 даны кривые, устанавливающие связь между значениями C_{Ag} и D_{Σ} для нескольких времен проявления. Наконец, на рис. 3 приведены кривые зависимости фотометрического эквивалента $P = \frac{C_{Ag}}{D_{\Sigma}}$ от абсолютной величины измеряемой плотности субочернения.

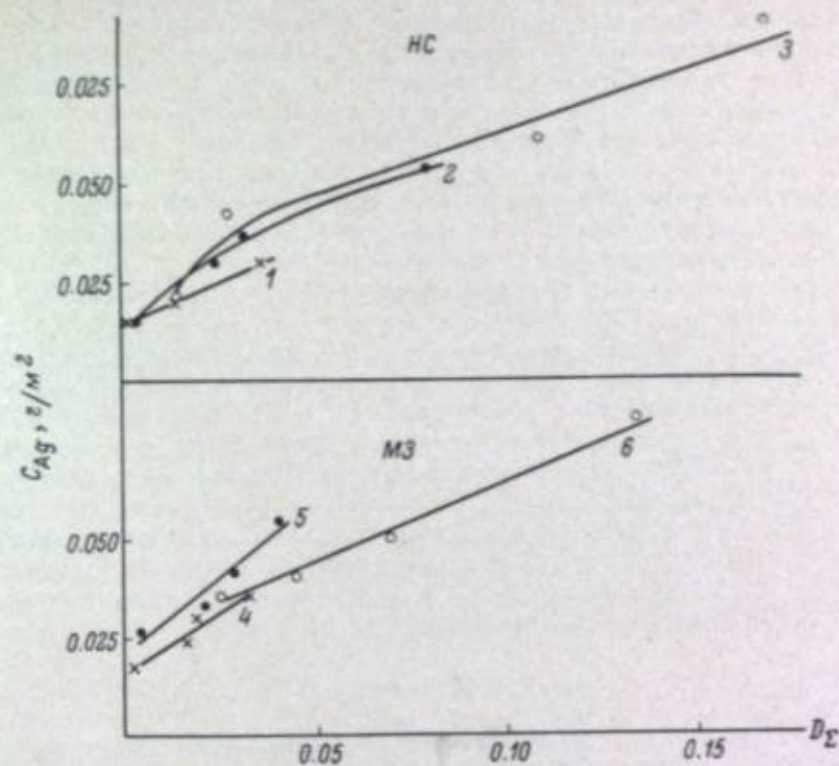


Рис. 2. Сопоставление свойств субочернений, выраженных в поверхностных концентрациях серебра и в интегральных оптических плотностях.

Отдельные кривые отвечают разным времен проявления: 1 и 4 — 240 сек.; 2 и 6 — 300 сек.; 3 — 360 сек.; 4 — 230 сек.

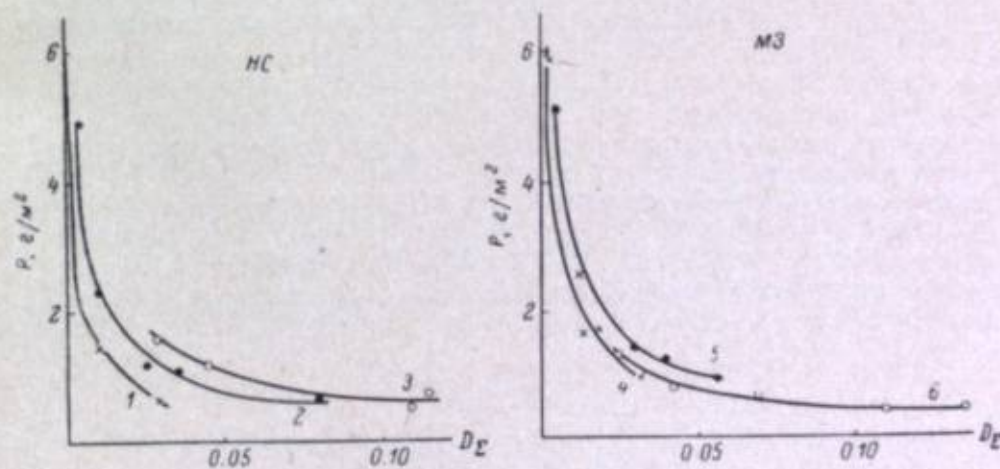


Рис. 3. Зависимость фотометрического эквивалента субочернений от их оптической плотности.

Обозначения кривых те же, что и на рис. 2.

Полученные результаты свидетельствуют, во-первых, о том, что при концентрационной оценке фотографического эффекта кривые кинетики начальной стадии проявления близки к прямым. Лишь при временах проявления, приближающихся к 400 сек., и при наибольших экспозициях наблюдается ускоряющийся рост C_{Ag} со временем. Этот результат совпадает с тем, что было наблюено в первой части нашего исследования при оценке фотографического эффекта интегральными оптическими плотностями. Как и в первом случае, кривая не носит характера ни затухающей экспоненты вида $y=1-a^x$, отвечающей закону реакции 1-го порядка [5], ни обычной экспоненты вида $y=a^x$, отвечающей автокаталитической реакции.

Мы видим, во-вторых, что зависимость между величинами C_{Ag} и D_2 при каждом выбранном времени проявления (т. е. для разных экспозиций) вплоть до очень малых значений D_2 выражается почти прямой линией. Лишь в области предельно малых значений плотностей, уже не регистрируемых нашим фотометром, эти линии, по-видимому, резко изменяют свой наклон и устремляются к началу координат. При этом фотометрический эквивалент, характеризующий наклон этих кривых, стремительно растет. Это, естественно, указывает на то, что очень малые отложения серебра не подчиняются закону Бугера в отличие от обычных почернений, где аналогичная зависимость в случае химического проявления выражена в умеренной степени [4] и, таким образом, отклонения от закона Бугера сравнительно невелики.

§ 4. Выводы

1. Установлено, что на начальной (индукционной) стадии фотографического проявления возрастание поверхностной концентрации металлического серебра со временем проявления, проводимого в разбавленном гидрохиноновом проявителе с последующим фиксированием слоя, происходит по закону, весьма близкому к линейному. Эта закономерность аналогична наблюдающейся при оценке кинетики фотографического проявления по оптическим плотностям отложений серебра.

2. Фотометрический эквивалент субпочернений существенно выше, чем у обычных почернений, полученных в химических проявителях, и резко убывает с ростом оптической плотности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ю. Н. Гороховский, Г. Л. Половцева, А. Л. Шамшева, настоящий сборник, стр. 30.
- [2] F. Feigl, Z. anal. Chemie, 1928, 74, 380.
- [3] Н. Н. Шижкина, Ж. аналит. химии, 1960, 15, 431.
- [4] В. П. Баранова, Ю. Н. Гороховский, Усп. научн. фотогр., 1964, 10, 181.
- [5] К. Мина. Теория фотографического процесса. Гос. техн. теор. изд., М.—Л., 1949, гл. XI.

В. А. ВЕЯДЕНБАХ

ПРОЯВЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ КАК НЕОБРАТИМЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС

Кратко напомним основные этапы развития электрохимических представлений о процессе фотографического проявления галогенидосеребряных светочувствительных слоев. Впервые эти воззрения были изложены нашим соотечественником Лермантовым [1] в 1877 г. в форме гальванической теории, согласно которой проявляющая способность оценивается электродвижущей силой соответствующего гальванического элемента. Вскоре Хамаитов [2] произвел измерения электродвижущих сил подобных элементов.

Однако эти представления не могли получить дальнейшего распространения, ибо сама электрохимия находилась на ранней стадии своего развития. Электрохимические понятия, которые в настоящее время являются элементарными, в тот период не были известны. Теории электродов первого и второго рода, а также окислительно-восстановительных потенциалов появились значительно позднее возникновения гальванической теории проявления.

Только спустя 50 лет стало возможным развить дальше электрохимические представления о процессе фотографического проявления. На первой в Советском Союзе конференции по научной фотографии, происходившей в 1932 г., Чербов [3] в своем совместно с Фаерманом докладе изложил основные положения электрохимической теории проявления, которая получила дальнейшее развитие в статье тех же авторов [4].

В основу теории положен постулат, согласно которому фотографическое проявление является термодинамически обратимым окислительно-восстановительным процессом. Условие протекания обратимой реакции в гомогенной среде по существу произвольно переносилось на гетерогенный процесс. Согласно этому постулату, необходимым условием протекания фотографического проявления, как обратимого, является то, что процесс возможен при превышении нулевого значения разности потенциалов (ΔE) серебряной (E_{Ag}) и проявляющей (E_n) систем, т. е. при условии

$$\Delta E = E_{Ag} - E_n > 0.$$

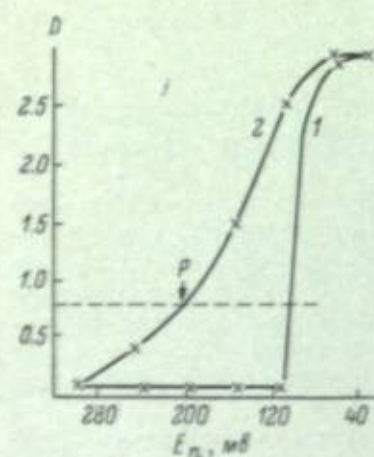
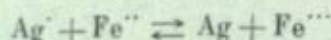
Такое постулирование сыграло положительную роль в развитии наших представлений о процессе проявления фотографического изображения. Это дало возможность объяснить зависимость процесса от состава проявляющих растворов и сопряженных с этим явлений.

Основываясь на электрохимической теории проявления, базирующейся на представлениях об обратимости процесса, автор настоящей статьи в свое время обнаружил, что *n*-аминофенол и метол проявляют

одинаково, если соблюдается равенство начальной разности потенциалов между серебряной и проявляющей системами. О результатах такого опыта было сообщено Фаерманом [5], а справедливость их подтверждена Шишкиной [6].

В дальнейшем оказалось, что электрохимические представления приложимы к проявлению отдельными проявляющими веществами и неприменимы при сравнении действия различных проявляющих веществ, кроме двух уже указанных. В связи с этим возникла необходимость пересмотра представлений об обратимости процесса.

Обратимость реакции восстановления серебра солями двухвалентного железа



Зависимость проявления скрытого (1) и видимого (2) фотографических изображений от потенциала проявляющей системы. (По Рейндерсу).

неоднократно изучалась как в азотнокислой [7, 8], так и в сернистой [9, 10] средах. Эти исследования показали, что реакция восстановления серебра протекает обратимо особенно в атмосфере инертных газов (азота или углекислого газа). В присутствии же воздуха состояние равновесия со стороны окисления не достигается даже за 384 часа. Предполагается, что это происходит из-за окисления ионов двухвалентного железа кислородом воздуха.

В своей классической работе Шеннард и Миз [11] перенесли химические воззрения об обратимости на процесс проявления фотографического изображения шавелевокислым двухвалентным железом. Более поздние исследования Рейндерса [12], однако, показали, что проявление фото-

графического изображения протекает более сложно [13]. В этих исследованиях применялись в качестве проявителей растворы, содержащие смесь железозамонийных квасцов и соли Мора. Окислительно-восстановительный потенциал таких смесей изменялся введением лимонно- или малоновокислого натрия в различных концентрациях. Проявление осуществлялось в течение 20 час. Результаты опытов представлены на рисунке двумя кривыми зависимости плотности фотографического изображения от начального окислительно-восстановительного потенциала. Кривая 1 относится к проявлению скрытого изображения, а кривая 2 — к проявлению видимого изображения. Эти результаты можно трактовать так: первая стадия процесса — проявление скрытого изображения — протекает необратимо, ибо в этом случае необходимо затратить 80 мв, чтобы начался процесс. В дальнейшем процесс становится обратимым. На кривой 2 точка P соответствует равновесному состоянию. Положение этой точки определяется потенциалом серебряной системы, а следовательно, растворимостью галогенида серебра светочувствительного слоя, концентрацией антиуваляющих веществ или растворителей галогенного серебра, находящихся в проявляющих растворах.

Исследования Рейндерса показали, что условие обратимости процесса фотографического проявления неорганическими системами — соединениями двухвалентного железа — можно рассматривать как необходимое, но недостаточное [13].

Бойерс [14] обнаружил, что величина критической («пороговой») разности потенциалов зависит от экспозиции. «Пороговая» разность по-

тенциалов увеличивается с уменьшением экспозиции. При применении проявляющих растворов, содержащих соединения двухвалентного железа, эта разность потенциалов изменяется в зависимости от экспозиции в пределах 70—100 мв.

Тот же автор установил, что критическая разность потенциалов у гидрехина равна 25 мв. Ивэнс и Хэнсон [15] пришли к заключению, что амидол как в присутствии сульфата натрия, так и без него проявляет обратимо. Это наблюдение было распространено на все органические проявляющие вещества. Однако Камерон [16] не согласился с этим и на основании своих исследований пришел к противоположному выводу, что проявление метолом протекает необратимо. Возможно, что расхождение в мнениях об обратимости проявления метолом вызвано различными условиями проведения эксперимента.

Результаты этих исследований приводят к мнению, что проявление фотографического изображения в общем протекает необратимо, но в зависимости от условий экспонирования и проявления может протекать и обратимо. Так как необратимость процесса рассматривается как более общий случай, то уравнение первого постулата преобразуется в следующее:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ж}} > \Delta E_{\text{кр}}, \quad (1)$$

где $\Delta E_{\text{кр}}$ — критическая, или «пороговая», разность потенциалов. Уравнение означает, что процесс фотографического проявления начинается только тогда, когда разность потенциалов между серебряной и проявляющей системами превышает определенное для данного случая критическое значение. Это условие протекания процесса является не только необходимым, но в отличие от предыдущего и достаточным. Если «пороговое» значение равно нулю, то это является частным случаем, когда процесс протекает обратимо.

По второму постулату электрохимической теории проявления между плотностью фотографического изображения D и разностью потенциалов серебряной и проявляющей систем должна иметь место линейная связь

$$D = A + B \cdot \Delta E = A + B(E_{\text{Ag}} - E_{\text{ж}}). \quad (2)$$

Величины A и B имеют определенный физический смысл. Так как проявление фотографического изображения рассматривается как необратимый процесс, то A определяется критической разностью потенциалов, значение которых зависит от природы проявляющих веществ и условий проведения процесса. Коэффициент B характеризует приращение плотности, или, другими словами, чувствительность процесса к изменению разности потенциалов. Знание этой величины имеет значение при оценке истощаемости того или иного проявляющего раствора.

Поскольку рассмотрение химического проявления как необратимого процесса является более общей точкой зрения, можно предполагать, что она даст возможность полнее объяснить большее количество экспериментальных фактов и наблюдений, чем это позволяет сделать электрохимическая теория, базирующаяся на представлениях об обратимости процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. В. Лермантов, Ж. Русск. физ.-хим. общ., ч. физическая, 1877, 9, 301; О химическом и фотографическом действии света, СПб., 1879; Фотограф, 1881, № 7, 181.
- [2] Н. Хамантов, Фотограф, 1882, № 4, 97.
- [3] С. И. Чербов, Матер. к 1-й Всес. конф. по научн. фотографии, Л., 1932, 28.

- [4] Г. П. Фаерман, С. И. Чербов, *Фотохим. пром.*, 1934, 2, 30.
 [5] G. Faerman, *Sci. Ind. Photogr.*, 1935, 6 (2), 294.
 [6] Н. Н. Шишкина, *Ж. физ. химии*, 1937, 10, 848; 1948, 22, 331.
 [7] Noyes a. Braun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 34, 1016.
 [8] W. S. Brau, Hershey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1889.
 [9] Л. Писаржевский *Ж. Русск. физ.-хим. общ.*, 1903, 35, 1204.
 [10] N. A. Tananaev, *Z. Phys. Chem.*, 1925, 114, 49.
 [11] S. E. Sheppard, C. E. K. Mees. *Untersuchungen über die Theorie des photographie Prozesses*. 1912, 105.
 [12] W. Reinders, *J. Phys. Chem.*, 1934, 38, 783.
 [13] В. А. Вейденбах, *Ж. прикл. химии*, 1944, 17, 546; *Химические способы исправления фотографического изображения*. Канд. дисс. Л., 1945, 42—48.
 [14] К. Миз. *Теория фотографического процесса*. Гостехтеориздат, М.—Л., 1949, 346.
 [15] R. M. Evans, W. T. Hanson, *J. Phys. Chem.*, 1937, 41, 509.
 [16] A. B. Cameron, *J. Phys. Chem.*, 1938, 42, 521, 629.

В. А. ВЕЙДЕНБАХ

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЯВЛЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ОТ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Электрохимическая теория проявления галогенидосеребряных светочувствительных слоев основывается на двух постулатах [1]. Один из них устанавливает условие, при котором протекает процесс; другой — линейную зависимость оптической плотности фотографического изображения от разности потенциалов (ΔE) между серебряной (E_{Ag}) и проявляющей (E_n) системами. Первый постулат был подробно рассмотрен в предыдущей статье. Целью этой работы является исследование второго постулата.

В настоящее время отсутствуют средства непосредственной проверки второго постулата, ибо мы пока не располагаем удовлетворительным методом определения потенциалов органических проявляющих систем. В связи с этим приходится прибегать к косвенным методам доказательств. Это представляется возможным осуществить на основе результатов исследований зависимости плотности фотографического изображения от рН проявляющих растворов [2—4]. Полученные в этих исследованиях результаты могут быть выражены в форме зависимости плотности фотографического изображения от нормального окислительно-восстановительного потенциала (E_n) проявляющих веществ при данном рН. Так как в этих опытах были созданы условия, когда начальный потенциал серебряной системы, исходные концентрации проявляющих веществ ($[Red]$), сульфита натрия, а следовательно, и окисленных форм проявляющих веществ ($[Ox]$) сохраняются постоянными, то разность потенциалов между серебряной и проявляющей системами зависит только от изменения нормального окислительно-восстановительного потенциала проявляющих веществ.

Следовательно

$$\Delta E = E_{Ag} - E_n = E_{Ag} - E_n + \vartheta \log [Red] - \vartheta \log [Ox] = C - E_n,$$

где C — постоянная.

Значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов проявляющих веществ при различных рН заимствованы из ряда работ [5—8]. Эти значения определялись при 20° С или приводились к этой температуре. Данные, относящиеся к пирогаллолу, получены расчетным путем.

На рис. 1 и 2 графически представлена зависимость плотности фотографического изображения от начального нормального потенциала для проявляющих веществ типа аминофенолов: метола, *n*-аминофенола и

глицина, а также для полнокислородных соединений: пирогаллола, пирокатехина и гидрохинона. Кривые рис. 1 относятся к продолжительному проявлению (20 час. при +20° С) и вычерчены по данным Рейндерса и Бойкерса [2]. В этих исследованиях исходная концентрация проявляющих веществ была 0.1 М, сульфита натрия — 0.3 М и бромистого калия — 0.0042 М. По данным Рейндерса и Бойкерса, *n*-аминофенол при одинаковых значениях потенциалов дает меньшие плотности, чем метол. Такое различие в результатах проявления между этими двумя проявляющими веществами объясняется тем, что *n*-аминофенол брали в меньших концентрациях, чем метол, а именно 0.033 М. На рис. 1 кривые, относящиеся к метолу и *n*-аминофенолу, совмещены на основе результатов исследования автора данной статьи, описанных Фаерманом [9] и подтвержденных Шишкиной [10]. Согласно этим данным, метол и *n*-аминофенол проявляют одинаково, если соблюдается равенство начальной разности потенциалов между серебряной и проявляющей системами.

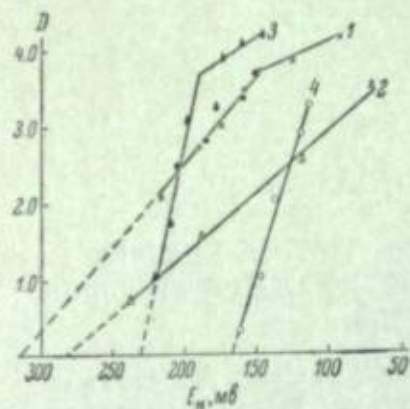


Рис. 1. Зависимость плотности фотографического изображения от нормального потенциала (проявление 20 час.).

1 — метол (точки), *n*-аминофенол (крестик); 2 — глицин; 3 — пирогаллол; 4 — гидрохинон.

влиял рН на быстрый процесс [4]. Значение нормальных потенциалов для некоторых проявляющих веществ, как например для *n*-аминофенола и глицина, определялось экстраполяцией экспериментальных данных в область высоких рН. Концентрация проявляющих веществ в этом случае была равна 0.05 М, а сульфита натрия — 0.5 М. Проявление осуществлялось без бромистого калия.

Приведенные результаты показывают, что зависимость плотности фотографического изображения от разности потенциалов серебряной и проявляющей систем или от нормального потенциала проявляющих веществ при прочих равных условиях в общей форме является кусочно-линейной и графически выражается ломаной линией. Уравнение такой зависимости

$$D = A + B\Delta E = A + B(E_{Ag} - E_n)$$

отличается от простой линейной лишь тем, что значения коэффициентов *A* и *B* могут изменяться при переходе от одного интервала разности потенциалов к другому.

Одним из доказательств необратимости химического проявления является то, что как коэффициент *A*, так и критические разности потенциалов серебряной и проявляющей систем различаются в зависимости от химической природы проявляющих веществ. Из исследованных проявляющих систем только две — метол и *n*-аминофенол — при данном

потенциале серебряной системы имеют, по-видимому, одну и ту же критическую разность потенциалов. Критические значения нормальных потенциалов проявляющих веществ, при которых начинается проявление, приведены в таблице. Там же приведены разности между критическими потенциалами данного проявляющего вещества и метола или *n*-аминофенола.

Полученные данные показывают, что проявляющие вещества класса аминофенолов начинают проявлять при меньших разностях потенциалов, чем полнокислородные. Между проявляющими веществами этих двух классов наблюдается различие и в величине приращения плотности: аминофенолы менее чувствительны к изменению разности потенциалов, чем полнокислородные.

Критические значения нормальных потенциалов (в мв) проявляющих веществ

Проявляющее вещество	Проявление 20 час.		Проявление 40 сек.	
	критическое E_n	$\Delta E_n = E_n^* - E_n'$	критическое E_n	$\Delta E_n = E_n^* - E_n'$
Метол(<i>n</i> -аминофенол)	315	0	220	0
Глицин	280	35	—	—
Пирокатехин	—	—	190	30
Пирогаллол	230	85	165	55
Гидрохинон	167	148	112	108

Из данных таблицы следует, что быстрое проявление начинается при больших «пороговых» разностях потенциалов, чем продолжительное, т. е. скорость проявления находится в некоторой зависимости от критической разности потенциалов.

Предполагается, что кусочно-линейный характер зависимости $D=f(E_n)$ объясняется участием в процессе проявления различных активных форм проявляющих веществ и, следовательно, изменением молекулярно-ионного равновесия в проявляющих растворах. С этой точки зрения различие в критических значениях для аминофенолов и полнокислородных можно объяснить тем, что аминогруппы в недиссоциированном состоянии, как ранее указывалось [11], обладают проявляющей способностью, а гидроксильные группы в том же состоянии не являются активными. Отсюда следует, что метилирование аминогруппы *n*-аминофенола лишь понижает окислительно-восстановительный процесс, но не изменяет характера проявления. Введение же в аминогруппу карбоксиметильной меняет характер проявления так, что проявление глицином начинается при большей разности потенциалов и происходит с меньшим приращением плотностей, чем проявление метолом или *n*-аминофенолом.

Наличие перегибов на некоторых кривых рассматриваемой зависимости соответствует переходу от одной активной формы к другой. Так, при продолжительном проявлении *n*-аминофенолом, по данным Рейндерса и Бойкерса [2], наблюдается перегиб при 145 мв, что соответствует рН=10.3. В то же время при этом рН в проявляющих растворах преобладают анионы *n*-аминофенола над недиссоциированной активной формой. При том же нормальном потенциале в процессе быстрого проявления также наблюдается перегиб, но он менее отчетливо выражен. Шишкина [10], однако, не обнаружила такого перегиба при обычных временах проявления.

Изменение наклона отдельных прямолинейных участков, которое наблюдается при продолжительном проявлении пирогаллолом (рис. 1),

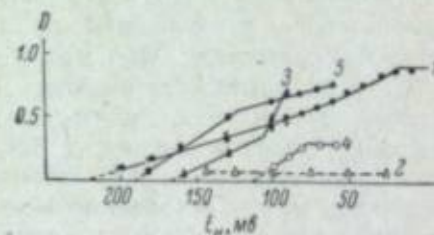


Рис. 2. Зависимость плотности фотографического изображения от нормального потенциала (40 сек.).

1 — пирокатехин. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

сопряжено, по-видимому, с переменной активной формы от однозарядного аниона к двухзарядному, а при быстром проявлении (рис. 2) — от двухзарядного к трехзарядному.

С увеличением количества отрицательных зарядов у активных форм проявляющих веществ приращение плотности фотографического изображения, как правило, уменьшается. Исключением из этого правила является быстрое проявление пирогаллолом при $E_n < 105$ мв и метолом при $E_n < 90$ мв. В этих случаях наблюдается повышение наклона отдельных прямолинейных участков.

Процесс быстрого проявления фотографического изображения метолом при $E_n < 23$ мв, гидрохиноном при $E_n < 75$ мв и глицином во всем исследованном интервале не зависит от нормального потенциала. Возможно, это сопряжено с приближением проявляющих веществ к состоянию полной диссоциации. Прекращение зависимости плотности фотографического изображения от нормального потенциала для гидрохинона наблюдается при содержании двухвалентного аниона в растворе свыше 85%.

Выводы

1. Рассмотрение зависимости плотности фотографического изображения от нормального окислительно-восстановительного потенциала проявляющих веществ подтверждает, что химическое проявление галогенидосеребряных светочувствительных слоев является в общем необратимым процессом.

2. Зависимость плотности фотографического изображения от нормального потенциала проявляющих веществ в общем виде имеет кусочно-линейный характер.

3. Предположено, что наблюдаемое в некоторых случаях изменение линейного характера рассматриваемой зависимости (перелом прямой) сопряжено с переходом одной активной формы проявляющего вещества к другой, т. е. с изменением молекулярно-ионного равновесия в проявляющих растворах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. А. Вейденбах, настоящий сборник, стр. 45.
- [2] W. Reinders, M. C. F. Beukers, Bericht d. VIII, Intern. Kongr. wiss. u. angew. Photogr., Leipzig, 1932, 171.
- [3] M. H. Dickerson, Photogr. Engng., 1954, 5, № 2, 109.
- [4] В. А. Вейденбах, П. И. Левина, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1965, 10, 347.
- [5] E. G. Wall, T. T. Chem., J. Biol. Chem., 1933, 102, 691.
- [6] С. Г. Богданов, Ж. физ. химии, 1934, 5, 1445; 1936, 7, 733; Кинофотохим. пром., 1937, № 3.
- [7] A. E. Cameron, J. Phys. Chem., 1938, 42, 1217.
- [8] Я. М. Веприк, Г. П. Фаерман, Докл. АН СССР, 1957, 114, 354; Тр. ЛИКИ, 1956, 4, 212.
- [9] G. Faergman, Sci. Ind. Photogr., 1935, 6 (2), 294.
- [10] Н. Н. Шляпкина, Ж. физ. химии, 1937, 10, 848; 1948, 22, 331.
- [11] В. А. Вейденбах, П. И. Левина, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1964, 9, 248.

Н. В. ПОЛЯКОВА

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ РОДАНОСЕРЕБРЯНОЙ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

В связи с разрабатываемыми в настоящее время различными негалогенидосеребряными эмульсиями представлялось интересным исследовать особенности проявления некоторых из них и, в частности, особенности проявления роданосеребряной эмульсии, которая по своим свойствам должна напоминать бромосеребряную.

Роданистое серебро давно привлекало к себе внимание исследователей, и как сама соль [1—4], так и эмульсия с нею [5] являлись предметом изучения. Интересны опыты Джеймса [2] по исследованию восстановления осадков роданистого серебра гидросиламином в присутствии избыточных ионов CNS' и Br' , а также без них. Результаты этих опытов будут сопоставлены с полученными в настоящей работе.

Так как в литературе нет данных, подробно характеризующих фотографические свойства роданосеребряной эмульсии, были поставлены опыты по ее проявлению с исследованием влияния избыточных ионов CNS' и Br' на кинетику проявления гидросиламиновым и метолгидрохиноновыми проявителями различного состава и рН. Влияние этих ионов на проявление бромосеребряной эмульсии достаточно хорошо известно.

Роданосеребряная эмульсия, политая на стеклянную или гибкую подложку, экспонировалась в спектросенситометре для ультрафиолетовой части спектра. Значения D , $lg S_1$ и γ получены для длин волн в интервале от 436 до 254 нм. Спектральная чувствительность S_1 определялась в области недодержек по плотности $D=0.2$ над вуалью и для прямолинейного участка характеристической кривой по плотности $D=0.7$ над вуалью.

Экспонированная роданосеребряная эмульсия может быть проявлена в обычном метолгидрохиноновом проявителе типа негативного проявителя № 1 по ГОСТу. Однако проявление в этом случае идет слишком быстро, и эмульсия вуалируется раньше, чем заканчивается проявление скрытого изображения. Это вызвано, по-видимому, большей растворимостью роданистого серебра по сравнению с бромистым, для эмульсии с которым подобран этот проявитель ($s_{AgCNS} = 6.9 \cdot 10^{-7}$, а $s_{AgBr} = 6.3 \cdot 10^{-7}$ при $+18^\circ C$). В менее активных проявителях проявление может идти длительное время без заметного вуалирования. Хорошие результаты были получены при проявлении роданосеребряной эмульсии в метолгидрохиноновом проявителе № 1 по ГОСТу, разбавленном 1 : 10, и в высокощелочном растворе гидросиламина (гидросиламин солянокислый — 5 г в 1 л, сода безводная — 6.6 г в 1 л, едкое кали — до рН=11.6). В последнем случае вуаль ничтожна, но, как известно, недостатком этого

На рис. 3 даны кривые, показывающие рост плотности на сильно освещенном участке в зависимости от времени проявления в разбавленном метолгидрохиноновом проявителе без бромистого или роданистого калия и в их присутствии. Там же показан рост вуали.

Если рассчитать по Шеберстову избирательную способность проявителя U , то в случае, когда прибавлен бромид или роданид, она зна-

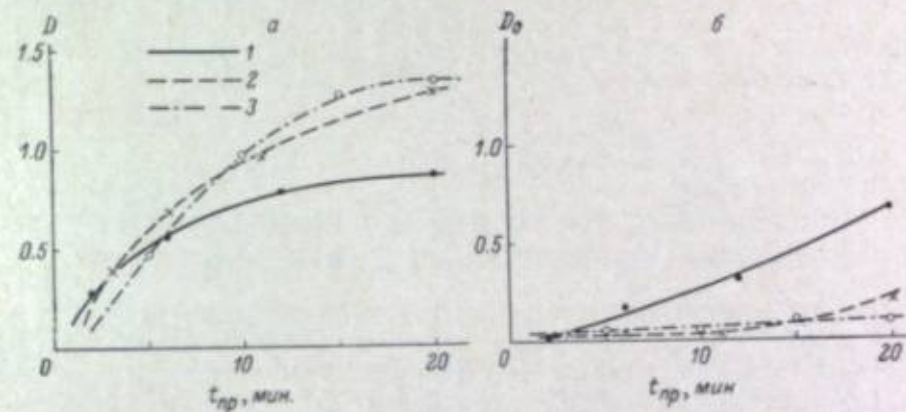


Рис. 2. Кривые кинетики проявления изображения (а) и вуали (б) в гидроксил-аминовом проявителе с добавками солей и без них. $\lambda = 313$ нм. 1 — без KCNS и KBr; 2 — с KCNS; 3 — с KBr.

чительно выше. Это относится как к метолгидрохиноновому проявителю, так и к гидроксиламиновому. Величины избирательной способности представлены в табл. 2.

Наблюдаемый эффект имел место при небольших концентрациях роданида и бромида, прибавляемых к проявителю в количестве: $[KCNS] = 0.005$ M, $[KBr] = 0.004$ M для гидроксиламинового проявителя и $[KBr] = 0.0008$ M для метолгидрохинонового проявителя № 1, 1 : 10. Увеличение концентраций этих солей приводило в случае бромида к сильному замедлению реакции проявления и к снижению чувствительности, максимальной плотности и коэффициента контрастности.

При добавлении больших количеств роданистого калия появлялась интенсивная дихроическая вуаль и соответственно понижались коэффициент контрастности и светочувствительность.

Результаты проявления роданосеребряной эмульсии находятся в некотором соответствии с результатами, полученными Джеймсом [2] при восстановлении осадков роданистого серебра гидроксиламином без добавочных солей и гидроксиламином в присутствии роданистого или бромистого калия. Джеймс судил о ходе реакции восстановления роданистого серебра по количеству выделившегося газа, и кривая, описывающая эту реакцию в его опытах, качественно напоминает кривую кинетики проявления роданосеребряной эмульсии. В обоих случаях имеют место

Таблица 2
Избирательная способность различных проявителей

Проявитель	$U = 100 \cdot \frac{t_{пр}(\text{вуаль})}{t_{пр}(\text{изобр.})}$
Метолгидрохиноновый без KBr	72
Метолгидрохиноновый с KBr	267
Метолгидрохиноновый без KBr, но с KCNS	267
Гидроксиламиновый	62
Гидроксиламиновый с KBr	375
Гидроксиламиновый с KCNS	285

быстрый рост скорости в начале реакции и затем постепенное уменьшение ее. Максимальную плотность, полученную в опытах с проявлением эмульсии, можно сопоставить с максимальным количеством газа в опытах Джеймса. Введение ионов CNS' и Br' при восстановлении гидросиламином осадков роданистого серебра сдвигало начало кривой в сторону больших времен, и максимальное количество газа, выделившегося в присутствии избытка CNS' или Br' , было значительно большим, чем в их

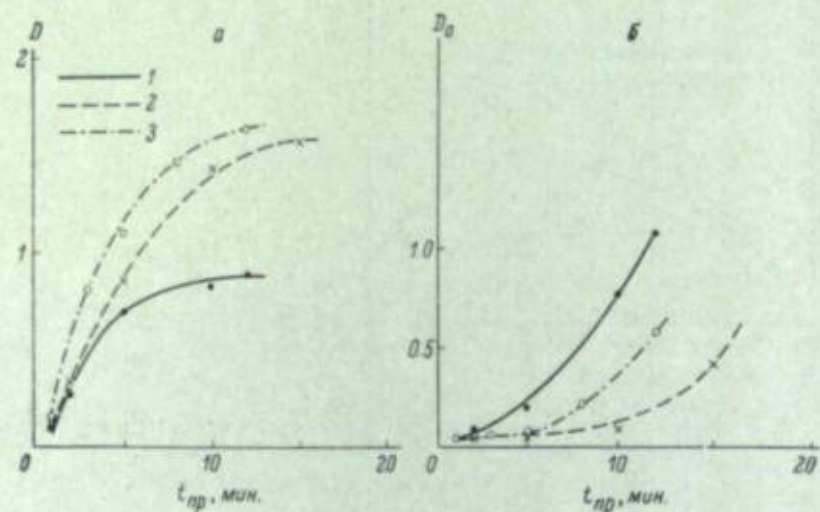


Рис. 3. Кривые кинетики проявления изображения (а) и вуали (б) в метол-гидрохиноновом проявителе с добавками солей и без них.
 $\lambda = 313$ нм. 1 — без KCN и KBr ; 2 — с KCN ; 3 — с KBr .

сутствии. Нечто подобное имеет место и при проявлении роданосеребряной эмульсии гидросиламином без добавок и с добавками. В этом случае введенные соли слегка сдвигают начало кинетических кривых в сторону больших времен и D_{max} получается значительно большим, когда в проявителе имеются избыточные ионы CNS' и Br' .

Возможно, что такое изменение фотографических результатов связано с тем, что при найденных малых концентрациях избыточных ионов CNS' и Br' имеет место концентрация роданистого серебра в растворе, близкая к той, которая получается при минимуме растворимости. Последнее может быть причиной повышенной избирательной способности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] T. H. James, *Abstr. Sci. Publ. Kodak Research Lab.*, 1942, 24, 134.
- [2] T. H. James, *Abstr. Sci. Publ. Kodak Research Lab.*, 1942, 24, 201.
- [3] T. H. James, *Abstr. Sci. Publ. Kodak Research Lab.*, 1942, 24, 255.
- [4] J. Lindquist, *Acta Crystallogr.*, 1957, 10, 29.
- [5] J. M. Eder, *Ausführl. Handbuch Photogr.*, Bd. II, T. 1, Halle, 1927, S. 69.
- [6] С. Г. Богданов, *Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 1961, 6, 117.

В. Д. РУЛЬ, Г. В. ДЕРСТУГАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ОБРАЩЕНИЯ

В процессе проявления кристаллы галогенида серебра подвергаются растворяющему действию некоторых компонентов проявителя, вследствие чего наряду с химическим проявлением происходит также восстановление ионов серебра из раствора, т. е. физическое проявление [1—9]. Химическое проявление, как более быстрый процесс, обеспечивает физическое проявление необходимыми центрами проявления. Степень участия физического проявления в общем процессе восстановления ионов серебра определяется составом проявителя и в первую очередь природой и концентрацией веществ, способных давать с ионами серебра растворимые соединения.

Непрерывное удаление ионов серебра из раствора вследствие восстановления их на соседних частицах химически проявленного серебра приводит к ускоренному растворению кристаллов галогенида серебра, расположенных вблизи экспонированных и способных к химическому проявлению [4—6]. На остальных же участках эмульсионного слоя растворение кристаллов довольно быстро замедляется вследствие насыщения реакционного микрообъема ионами серебра. Поэтому растворение кристаллов галогенида серебра в присутствии центров физического проявления носит избирательный характер.

Присутствие растворителей галогенида серебра в проявителе оказывает сильное влияние и на течение химического проявления, поскольку вследствие растворения кристаллов часть центров проявления может оказаться отделенной от поверхности кристалла и перестать выполнять свои функции. В таком случае химическое проявление уступает место физическому [7]. Но так как последний процесс медленнее, то проявление в целом замедляется.

Физическое проявление используется при обработке фотографических материалов по методу обращения для получения возможно большей прозрачности изображения в светах, что равносильно повышению практической светочувствительности материала. В некоторых случаях, например при комбинированной съемке по методу блуждающей маски, нужное качество обращенного изображения достигается только благодаря использованию физического проявления [3].

Известен ряд веществ, способных растворять кристаллы галогенида серебра. Часть из них применяется в различного рода проявителях. В своей работе мы выбрали некоторые наиболее распространенные вещества.

Представляло интерес не только изучить суммарный эффект химического и физического проявления, но и найти способ раздельного изу-

чения этих процессов. Для этого были полны образцы пленок с малой вуалью, причем часть образцов содержала в светочувствительном слое мелкодисперсное серебро в качестве центров физического проявления. Образец с мелкодисперсным серебром всегда проявлялся без засветки

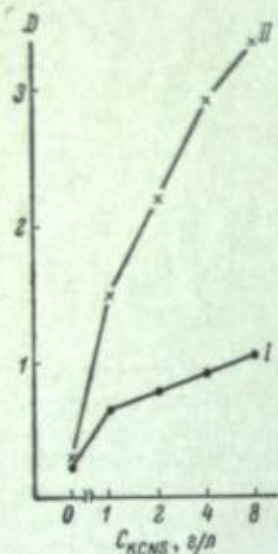


Рис. 1. Зависимость оптической плотности почернения образца с центрами физического проявления от концентрации роданистого калия в метоловом проявителе при pH=8.2.

I — без дополнительной обработки; II — после отбеливания и чернения в УП-2.

Описанная методика исследования избавила нас от необходимости проведения большого числа трудоемких анализов серебра и позволила ограничиться контрольными анализами для проверки воспроизводимости результатов.

Таблица 1

Наименование пленки	Кроющая способность почернения при концентрации роданистого калия, г/л			
	0	1	4	8
Образец с внешними центрами физического проявления	—	0.16	0.19	0.18
Образец без внешних центров проявления	0.155	0.147	0.150	0.170

Испытуемые вещества добавлялись к проявителю УП-2. Скорость физического проявления в УП-2 условно принята за единицу. Относительные скорости и степень избирательного действия физического проявления по Шеберстову приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, все испытанные вещества ускоряют растворение кристаллов галогенида серебра и физическое проявление на внешних

и позволял оценивать физическое проявление, протекающее вне кристаллов галогенида серебра. Чтобы учесть почернение, возникающее вследствие химического и физического проявления самих кристаллов, одновременно проявлялся образец, политый той же эмульсией без дополнительных центров. Получаемая на обоих образцах разность плотностей характеризует физическое проявление на внешних центрах.

Однако оптические плотности почернения фотографического слоя могут служить мерой проявления только в том случае, если кроющая способность серебра одинакова во всех опытах. Для физического проявления, в особенности при низком pH проявителя, характерно отложение очень компактного серебра с малой кроющей способностью. Поэтому была необходима дополнительная обработка после проявления для изменения структуры проявленного серебра. Мы нашли, что отбеливание с повторным чернением в метолгидрохиноновом проявителе УП-2 выравнивает кроющую способность серебра и делает ее независимой от условий первого проявления. Интересно, что для случая физического проявления оптические плотности почернений возрастают при этом в несколько раз (рис. 1).

В табл. 1 приведены значения кроющей способности обработанных таким образом образцов пленок при разной концентрации роданистого калия в проявителе.

центрах, однако избирательность действия проявителей различна. По избирательности при высокой скорости физического проявления выгодно отличается метоловый проявитель с pH=8.2 и роданистым калием. При

Таблица 2

Проявитель	Относительная скорость проявления	Степень избирательного действия
УП-2	1	5.0
УП-2+2.5 г/л KCNS	11.5	3.3
УП-2+3 г/л NH ₄ Cl	9.2	2.4
УП-2+6 г/л NH ₄ Cl	11.5	2.3
УП-2+6 г/л диэтилпарафенилендиамин	2.6	(14.5)
УП-2+6 г/л парафенилендиамин	5.1	4.5
УП-2+5 г/л NH ₄ Br	10	3.4
УП-2+10 г/л NH ₄ Br	14	4.6
УП-2+10 г/л Na ₂ S ₂ O ₃	3.9	5.3
Амидоловый без щелочи	3.3	3.4
Метол — 10 г/л, Na ₂ SO ₃ — 20 г/л, Na ₂ HPO ₄ — 20 г/л, KCNS — 3 г/л, KBr — 3 г/л	9.2	20
Метол — 10 г/л, Na ₂ SO ₃ — 20 г/л, Na ₂ HPO ₄ — 20 г/л, NH ₄ Cl — 3 г/л, KBr — 3 г/л	1.2	11
Метол — 10 г/л, Na ₂ SO ₃ — 20 г/л, Na ₂ CO ₃ — 40 г/л, KBr — 3 г/л	1.5	5.0
Метол — 10 г/л, Na ₂ SO ₃ — 20 г/л, Na ₂ CO ₃ — 40 г/л, KBr — 25 г/л	6.7	12.2

более низких pH химическое проявление сильно замедляется, тогда как физическое проявление менее чувствительно к изменениям pH, вследствие чего избирательность возрастает.

В метоловом проявителе при двух значениях pH исследовалось влияние концентрации роданистого калия на скорость и избирательность физического проявления. Результаты опытов приведены на рис. 2 и 3.

Повышение pH проявителя приводит к росту вуалирования в присутствии растворителей галогенида серебра. Это, по-видимому, связано с возрастанием скорости химического проявления на внутренних центрах проявления, вскрываемых растворителем галогенида серебра.

Подвергнутой химическому созреванию эмульсия обнаруживает различие в поведении только при высоком pH проявителя. Это различие заключается в том, что в присутствии роданистого калия оптические плотности не возрастают, как при pH=8.2, а уменьшаются (рис. 4). Уменьшение плотности, по-видимому, вызвано уменьшением доли химического проявления на поверхностных центрах из-за отщепления части из них от кристаллов галогенида серебра. Поскольку вуалирование возрастает, то это приводит к падению избирательности действия проявителя с ростом концентрации роданистого калия.

Следовательно, максимальный эффект от использования физического проявления может быть получен при обработке фотографического ма-

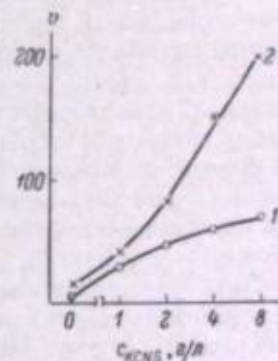


Рис. 2. Зависимость скорости физического проявления на внешних центрах от концентрации роданистого калия в метоловом проявителе при pH, равном 8.2 (1) и 10.5 (2).

териала по методу обращения путем раздельного проведения химического и физического проявления.

При обработке фотографических материалов по методу обращения физическое проявление приводит к уменьшению размеров деталей изобра-

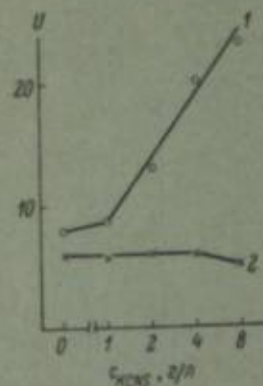


Рис. 3. Зависимость избирательности физического проявления на внешних центрах от концентрации роданистого калия в метоловом проявителе при pH, равном 8.2 (1) и 10.5 (2).

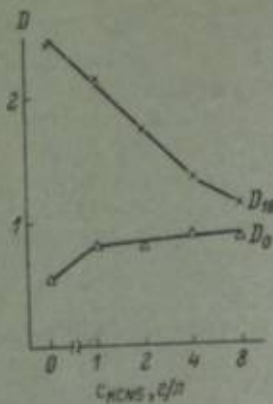


Рис. 4. Зависимость плотности контрольного поля и вуали у пленки позитив МЗ-3 от концентрации роданистого калия в проявителе при pH=10.5.

жения большой плотности на светлом фоне. Это изменение размеров деталей изображения особенно ощутимо при комбинированной съемке по методу блуждающей маски, где второе экспонирование негативной пленки (съемка фона) производится через маску, полученную методом обращения. Причиной уменьшения размеров изображения является миграция комплексных ионов серебра в соседние участки эмульсионного слоя, где находятся экспонированные, способные к химическому проявлению кристаллы галогенида серебра. Если после длительного проявления пленку с изображением штрихового оригинала зачернить любым неизбирательно действующим восстановителем, то на поперечном срезе можно отчетливо заметить зоны, обедненные серебром (рис. 5), которые на изображении дают светлый контур. Такое контурное изображение показано на рис. 6.

Как уже отмечалось, физическое проявление позволяет более полно восстановить кристаллы галогенида серебра на экспонированных участках слоя за счет растворения части неэкспонированных кристаллов, которые расположены между экспонированными. Поскольку такие кристаллы преимущественно находятся в глубине светочувствительного слоя у грунтового, необходимо создать такие условия, при которых проявление тормозилось бы в верхних участках светочувствительного слоя. Такое неравномерное по глубине слоя торможение проявления удалось получить с помощью 2-меркапто-5-сульфобензимидазола, вводимого в физический проявитель. Введение его в химический (поверхностный) проявитель позволяет уменьшить величину диффузного ореола. При соответствующем подборе концентрации этого вещества в проявителе удается повысить резкость контуров изображения и уменьшить изменение размеров деталей изображения. Так, например, при обработке инфрапленки изменение размеров маски уменьшалось с 22 до 16 мк при достижении одинаковой светочувствительности. На рис. 7 приведены микро-

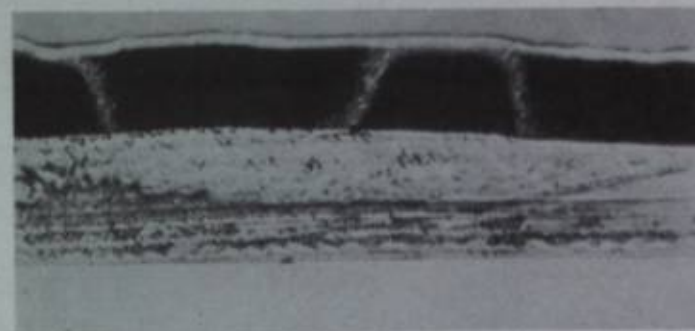


Рис. 5. Микрофотография поперечного среза пленки по штриху, зачерненной после длительного проявления в проявителе с 25 г/л бромистого калия.

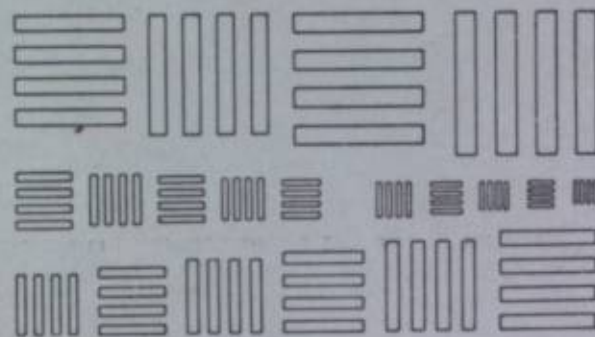


Рис. 6. Отпечаток контурного изображения, полученного на пленке ФТ-30 при длительном проявлении в присутствии 25 г/л бромистого калия с последующим чернением непроявленного галогенида серебра в растворе сульфида натрия.

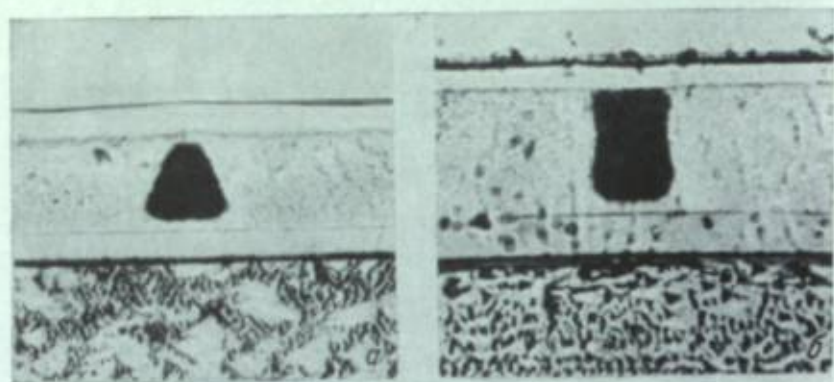


Рис. 7. Микрофотографии поперечных срезов пленки по штриху при обработке без (а) и с добавками (б) 2-меркапто-5-сульфобензимидазола к проявителю.

фотографии поперечного среза пленки по штриху при обработке в проявителе без добавок и с добавками 2-меркапто-5-сульфобензимидазола.

Выводы

1. Определены степень избирательного действия и относительная скорость физического проявления при введении в метолгидрохиноновый проявитель УП-2 ряда веществ, растворяющих галогенид серебра.

2. Показано влияние рН проявителя на избирательность физического проявления.

3. Предложен способ повышения резкости и уменьшения изменения размеров деталей обращенного изображения путем введения в первый проявитель веществ, уменьшающих свое замедляющее действие по толщине светочувствительного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. М. Балл, Д. М. Самойлович. Кинофотохимпром, 1936, 4, № 6, 40.
- [2] Н. М. Зюскин, Е. К. Остринская. Кинофотохимпром, 1937, 5, № 3, 41.
- [3] Б. К. Горбачев, К. С. Богомолов, К. Д. Щербачев. Кинофотохимпром, 1940, 8, № 8, 40.
- [4] T. H. James, W. Vanselow. Photogr. Sci. Techn., 1955, 2, 4.
- [5] M. Hill, Zuelke, A. Ballard. Photogr. Sci. Techn., 1956, 3, 3.
- [6] T. H. James, J. Photogr. Sci., 1958, 6, 2.
- [7] T. H. James, W. Vanselow. Photogr. Sci. Techn., 1956, 3, 2.
- [8] R. V. Pontius, R. M. Cole, R. J. Newmiller. Photogr. Sci. Engng., 1960, 4, 1.
- [9] Н. М. Зюскин. Усп. научн. фотогр., 1955, 3, 212.

С. Г. БОГДАНОВ

О МЕХАНИЗМЕ СУПЕРАДДИТИВНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ МЕТОЛГИДРОХИНОНОВЫМИ ПРОЯВИТЕЛЯМИ

Если реакцию проявления рассматривать как электродный процесс, протекающий на растущем серебряном центре, то наряду с кинетикой разряда ионов серебра на этом центре, для исследования механизма фотографического проявления следует изучать также и кинетику анодного процесса. В данном случае таковым будет окисление на центре проявления проявляющих веществ.

Некоторое представление об этом процессе можно получить, наблюдая за изменением анодного потенциала индифферентного электрода при окислении на нем этих веществ.

В данном сообщении описываются опыты, которые состояли в том, что, применяя обычную электрохимическую методику [1], производили окисление проявляющих веществ на платиновом электроде и при этом измеряли его потенциал. Так, на рис. 1 представлены результаты опытов по электрохимическому окислению растворов амидола, метола, парааминофенола и глицина при $pH=9.6-9.7$. В этих растворах содержалось 0.02 M проявляющих веществ, 0.2 M сульфата, 0.2 M Na_2CO_3 и 0.2 M $NaHCO_3$. После погружения в раствор электрода потенциал его начинал изменяться, принимая все более электроотрицательное значение по отношению к насыщенному каломелевому электроду, пока не достигалось некоторого стационарного состояния. От опыта к опыту с одним и тем же раствором потенциал колебался в пределах 5-10 мВ, что, однако, существенно не влияло на ход поляризации. Как только включался поляризующий ячейку ток, потенциал электрода, на котором происходило электрохимическое окисление, резко изменялся, принимая все более электроположительные значения. Скоро рост потенциала замедлялся, и уже через несколько минут величина его медленно приближалась к значению, отвечающему стационарному состоянию. Последнее достигалось тем скорее, чем меньше был поляризующий ток.

Обращаясь к кривым рис. 1 (I-IV), мы видим, что при заданной плотности тока электрод принимает наиболее электроотрицательные значения потенциала в растворе амидола, тогда как в растворе метола устанавливается потенциал почти на 100 мВ электроположительнее. Еще более электроположительные значения потенциала получаются при окислении парааминофенола и глицина, хотя различие в этом случае не так уже заметно.

Представляло интерес сопоставить эти данные об электрохимическом окислении со скоростью проявления светочувствительного слоя. Для этого была взята пленка АМ-35. Она экспонировалась в сенситометре ФСР-4. Пленки проявлялись при $+20^\circ C$ при перемешивании раствора

вручную резиновой кистью. В каждом из растворов содержалось по 1 г/л бромистого калия.

Из кривых зависимости оптической плотности от времени проявления t_{op} находилось время, за которое достигалась плотность 1.0. Эти значения,

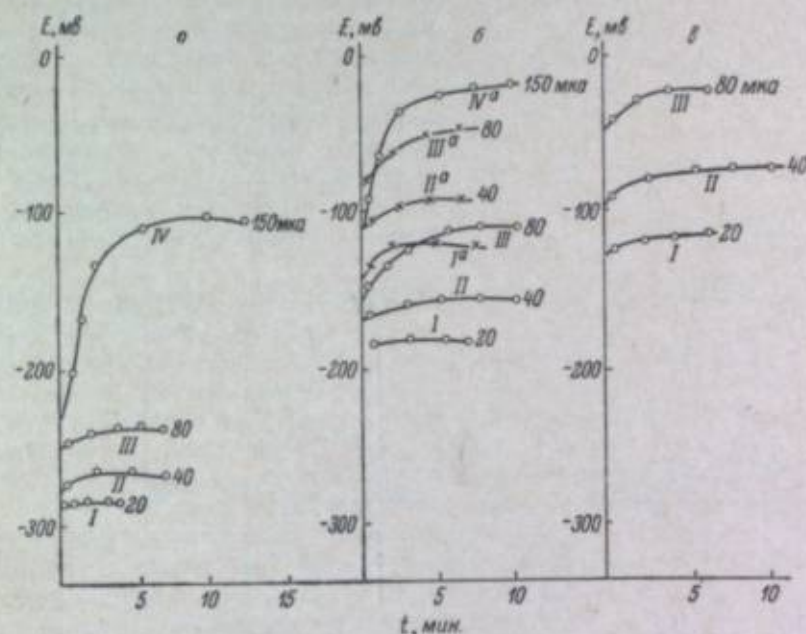


Рис. 1. Изменение потенциала в зависимости от продолжительности анодного окисления проявляющих растворов.

а — амидол; б — метол (кружки), парааминофенол (крестики); г — глицин. Значения потенциала даны по отношению к насыщенному каломелевому электроду.

характеризующие скорость проявления, приведены на рис. 2. Сопоставляя данные проявления с величиной анодного потенциала при электролизе растворов, мы видим, что чем электроотрицательнее значения потенциала платинового электрода при электрохимическом окислении на нем данного проявляющего вещества, тем скорее проявляется в нем светочувствительный слой.

Аналогичные опыты были выполнены с растворами нескольких применяемых на практике проявителей.

На рис. 3 представлены кривые изменения потенциала электрода при электролизе проявителей: УП-1, № 1, № 2 по ГОСТу и D-76. Состав их приведен в табл. 1;

в табл. 2 помещены данные о скорости проявления пленки Панхром-10 в этих проявителях. Скорость определялась величиной, обратной продолжительности проявления, когда достигалось $D=1$. Чтобы проявление

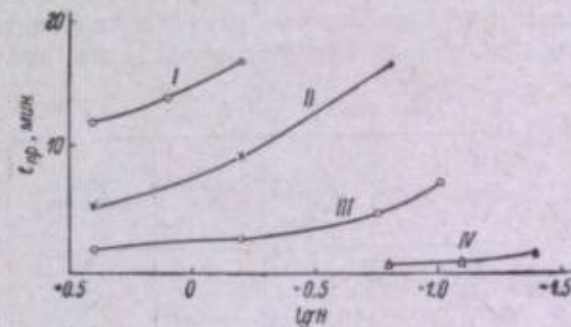


Рис. 2. Продолжительность проявления до достижения значения $D=1$.

I — глицин; II — парааминофенол; III — метол; IV — амидол.

протекало при равной концентрации ионов серебра, концентрация бромистого калия в каждом из них доводилась до 6 г/л.

Как видно из представленных данных, чем электроотрицательнее потенциал при анодном окислении проявителя, тем скорее идет в нем проявление. Представляло интерес проследить, как будет протекать электрохимическое окисление на платиновом электроде метола и гидрохинона, а также одного из них в присутствии другого. Возможно, что такие опыты дадут материал, который будет полезен для выяснения механизма, лежащего в основе явления сверхаддитив-

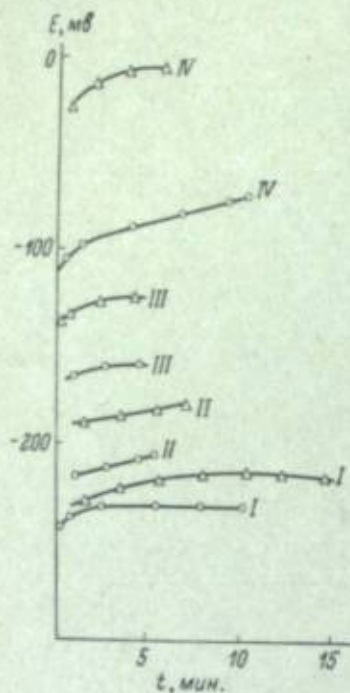


Рис. 3. Изменение потенциала в зависимости от продолжительности анодного окисления проявителя.

I — УП-1; II — № 1 по ГОСТу; III — № 2 по ГОСТу; IV — D-76. Кружки — 100 мка/см²; треугольниками — 200 мка/см².

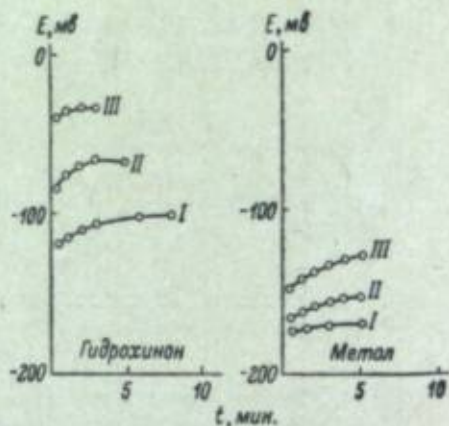


Рис. 4. Изменение потенциала в зависимости от продолжительности анодного окисления растворов метола и гидрохинона.

Метол: I — 0.046 М; II — 0.023 М; III — 0.012 М. Гидрохинон: I — 0.047 М; II — 0.023 М; III — 0.012 М. рН=9.7. Плотность тока 200 мка.

ности при проявлении в метолгидрохиноновых проявителях. Результаты подобного рода опытов приведены на рис. 4. Растворы в этом случае

Таблица 1*

Проявитель	Метол	Гидрохинон	Сульфит безводный	Сода безводная	КBr	Бура
УП-1	3	5	30	40	4	—
№ 1	1	5	26	20	1	—
№ 2	8	—	125	4.9	2.5	—
D-76	2.5	5	100	—	—	2

* Все данные приведены в г/л.

имели рН=9.7. Как мы видим, при одинаковой плотности тока окисление гидрохинона идет при потенциале 60—90 мв электроположительнее. Эта разность потенциалов достигает уже 160 мв при электролизе растворов гидрохинона и метола с рН=9.0 (рис. 5).

Результаты опытов электрохимического окисления гидрохинона и метола в более широком интервале рН приведены на рис. 6. В этих опытах был взят электрод в виде платиновой проволоочки с диаметром 0.3 мм и длиной 2 см. С таким электродом можно было осуществлять электрохимическое окисление при значительной плотности тока, не нагружая при этом ячейку, в которой производился электролиз током большой силы. Исходные растворы в этих опытах были следующие.

0.05 М — метола (гидрохинона)
0.05 М — буры
0.3 М — сульфита

Желаемое значение рН достигалось введением в этот раствор кислоты или щелочи.

При сравнении кривых анодной поляризации гидрохинона и метола прежде всего обращает на себя внимание то, что в растворах гидрохинона, имеющих рН=9, плотность тока, которую можно применить, не вызывая повышения потенциала до высокой положительной величины (например, близкой по величине потенциалу насыщенного каломелевого электрода), должна быть в десятки и более раз меньше, чем при окислении в таких же растворах метола. Это различие двух проявляющих веществ становится менее выраженным при высоких значениях рН.

В связи с этими электрохимическими данными следует упомянуть о том, что гидрохинон практически не проявляет в растворе с рН ≤ 9.

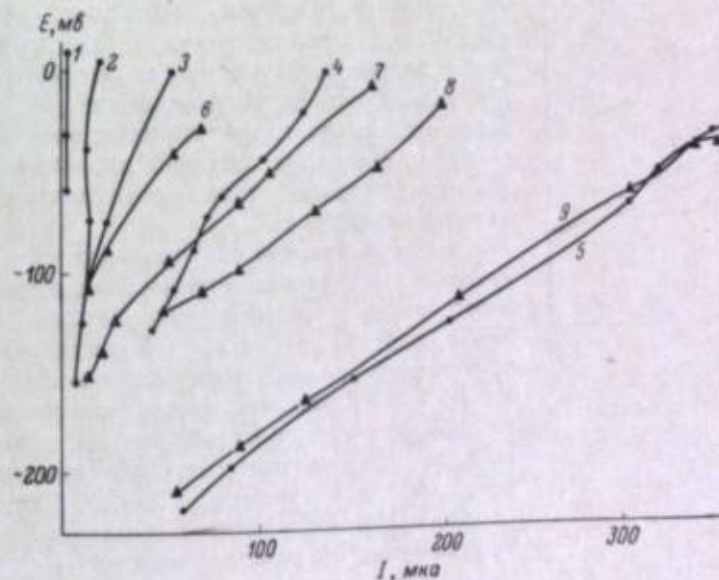


Рис. 6. Зависимость анодного потенциала от плотности тока при различных значениях рН.

1 — 8.5, 2 — 9.3, 3 — 9.4, 4 — 9.65, 5 — 11.2, 6 — 7.6, 7 — 8.65, 8 — 9.0, 9 — 10.8. Кружки — гидрохинон, треугольнички — метол.

тогда как метол проявляет даже при рН=7. В растворах же с рН=10 это различие при фотографическом проявлении становится менее заметным.

Ранее было показано [1], что фенидон снижает анодную поляризацию гидрохинона и, что особенно интересно, это снижение сильнее всего происходит в таком растворе фенидона с гидрохиноном, в котором молярная доля фенидона отвечает тому составу при проявлении, в котором

Таблица 2

Проявитель	$i_{\text{ар}}$, мвн. ⁻²			
	при I , лк · сек.			
	2.5	1.25	0.63	0.31
УП-1	—	—	0.7	0.58
№ 1	0.8	0.60	0.4	0.30
№ 2	0.17	0.13	0.1	0.07
D-76	0.06	0.05	0.03	0.026

более всего обнаруживается сверхаддитивность. Снижение анодной поляризации при окислении гидрохинона наблюдается также и в том случае, когда к раствору гидрохинона добавляется метол. Это иллюстрируется, например, кривыми, представленными на рис. 5.

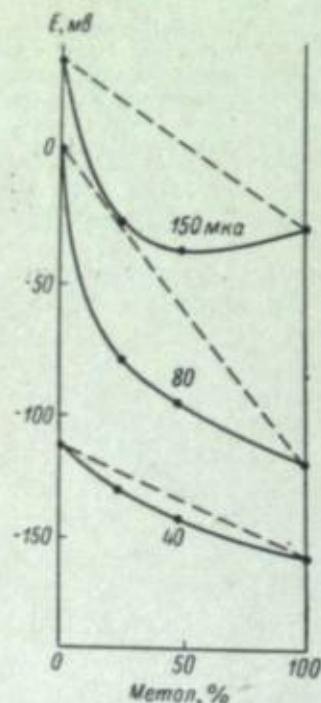


Рис. 7. Изменение анодного потенциала в зависимости от молярной доли метола в метолгидрохиноновом проявителе.

Здесь приведены кривые изменения потенциала в зависимости от продолжительности окисления на электроде гидрохинона, метола и гидрохинона совместно с метолом. Как видно, анодная поляризация, наблюдаемая при окислении гидрохинона, резко снижается при добавлении метола. Если бы имело место аддитивное действие метола и гидрохинона, то потенциал принимал бы значение, более электроотрицательное, чем потенциал, устанавливающийся в растворе одного гидрохинона, и более положительное, чем в растворе метола. На самом же деле добавление к раствору метола раствора гидрохинона влечет за собой заметное снижение потенциала, который при данной плотности тока устанавливается при окислении метола.

Особенно интересно, что влияние, которое метол оказывает на процесс электрохимического окисления метолгидрохиноновых растворов, зависит от молярной доли его в этом растворе и наиболее эффективное снижение анодной поляризации имеет место при 20—40-молярном содержании метола. Это иллюстрируется кривыми анодной поляризации, представленными на рис. 7.

Как мы видим, при плотности тока 40 мкА/см² анодный потенциал изменяется почти аддитивно, но с увеличением плотности тока потенциал снижается значительно больше, чем следовало ожидать в том случае, если бы имело место аддитивное действие обоих компонентов.

В опытах Рейндерса и Бойкерса [2] и Аксфорда и Кендала [3] супераддитивность при проявлении в метолгидрохиноновом проявителе более всего выражена, когда молярная доля метола в проявителе составляет около 25%.

Заключение

В настоящее время нет данных для суждения о механизме электродной реакции, протекающей на платиновом электроде в процессе окисления на нем сульфитных растворов проявляющих веществ. Однако полученный экспериментальный материал говорит о том, что имеется определенная связь между величиной электрохимического потенциала, устанавливающегося на электроде при данной плотности тока, и скоростью проявления.

При анодном окислении гидрохинона в растворах, имеющих низкий рН, сколько-нибудь значительная плотность тока сопровождается высокой поляризацией, в результате чего анодный потенциал становится электроположительнее потенциала, при котором идет разряд ионов серебра. В то же время окисление на электроде растворов метола можно проводить, применяя большую плотность тока, не вызывая при этом сильную поляризацию.

Подобное различие в ходе анодного окисления может иметь значение для процесса проявления метолом и гидрохиноном.

Самарцев [5] показал, что для нормального роста кристалла в процессе восстановления серебра на серебряном электроде необходима некоторая определенная величина плотности тока, чтобы поддерживать в активном состоянии поверхность, на которой идет кристаллизация серебра. Эта «критическая» плотность возрастает в присутствии поверхностно-активных веществ. В частности, в растворах, содержащих желатин, «критическая» плотность увеличивается на порядок и даже больше.

Отсюда видно, что малая активность гидрохинона в растворах, имеющих рН=9, может быть вызвана высокой анодной поляризацией при окислении его на проявляемом центре. Она ограничивает возможность создания достаточной скорости подачи электронов, которая необходима для восстановления ионов серебра и кристаллизации его в условиях, когда имеет место пассивирование.

Рассматривая с этой точки зрения процесс проявления, можно предположить, что и супераддитивность при проявлении метолгидрохиноновыми проявителями объясняется прежде всего тем, что электродная реакция окисления гидрохинона совместно с метолом идет при низкой анодной поляризации. Иначе говоря, данное явление связано не с наличием отрицательно заряженного барьера, а с механизмом электродной реакции окисления проявляющих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. Г. Богданов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 461.
- [2] W. Reinders, M. C. F. Beukers, Photogr. J., 1934, 2, 78.
- [3] A. J. Axford, J. D. Kendall, J. Photogr. Sci., 1954, 2, 1.
- [4] T. H. James, Photogr. Sci. Techn., 1953, 19B, 156.
- [5] А. Г. Самарцев, Тр. второй конф. по коррозии металлов, Изд. АН СССР, М., 1940, 133.

Г. Г. БАГАЕВА, Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЯВЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

Введение

Настоящая работа имела целью определить две критические величины, характеризующие кинетику проявления отдельного эмульсионного микрокристалла: длительность индукционного периода t_0 и время полного

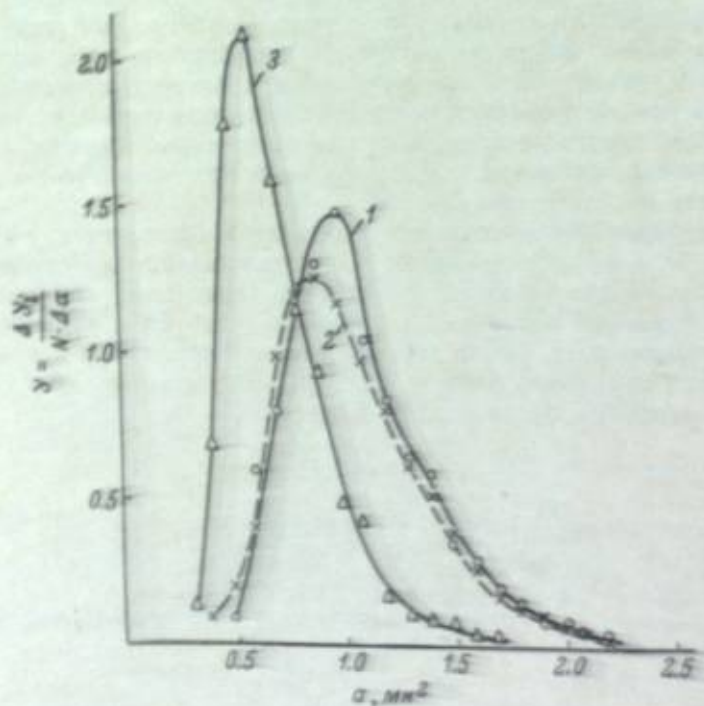


Рис. 1. Кривые распределения микрокристаллов по размерам для эмульсий.

1 — осциллографическая, 2 — Панхром-10 и 3 — АМ-1.

проявления микрокристалла $t_{\text{пр. гр.}}$, отсчитываемое от момента появления первых следов проявления (окончания индукционного периода) до момента прекращения дальнейшего изменения вида серебряного зерна.

Данным вопросом занимался еще 30 лет тому назад Мейдинггер [1]. Его опыты проводились над эмульсионными слоями, средние размеры

микрокристаллов которых составляли от 30 до 55 мкм² (лабораторные модельные эмульсии). Представляло интерес провести аналогичное исследование на микрокристаллах, размеры которых соответствовали бы обычным промышленно изготавливаемым фотографическим материалам.

Опыты проводились на одноярусных слоях трех различных реальных эмульсий: ортохроматической осциллографической эмульсии со средним размером микрокристаллов ($\bar{\sigma}$) 1.1 мкм² и высокосенсибилизированных негативных эмульсий Панхром-10 со средним размером микрокристаллов 1.0 мкм² и АМ-1 со средним размером микрокристаллов 0.7 мкм², причем объектами исследования являлись микрокристаллы размерами от 0.4 до 2.2 мкм².

На рис. 1 представлены кривые распределения по размерам микрокристаллов этих трех эмульсий.

Опыты проводились в нескольких совершенно различных по характеру проявителях.

Постановка опытов была в основных чертах сходной с применявшейся Мейдинггером.

Методика исследования

Одноярусные слои поливались на покровные стекла размером 18×18 мм и толщиной около 0.15 мм.

Содержание микрокристаллов в слоях осциллографической эмульсии составляло $0.27 \cdot 10^6$ мм⁻² и $0.80 \cdot 10^6$ мм⁻², в слоях эмульсии Панхром-10 — $0.20 \cdot 10^6$ мм⁻² и в слоях эмульсии АМ-1 — $0.27 \cdot 10^6$ мм⁻². Толщина одноярусных слоев не превышала 2.5 мкм.

Экспонирование слоев осуществлялось на приставке для фотографических бумаг к сенситометру ФСР-4. Нормирование экспозиции достигалось с помощью центрального затвора и серых фильтров. Для эмульсий Панхром-10 и АМ-1 экспозиция была 0.15 лк·сек., а для осциллографической эмульсии — 0.90 лк·сек., что соответствует прямолинейному участку характеристических кривых эмульсионных слоев обычной толщины.

Экспонированные одноярусные препараты закреплялись эмульсионным слоем вниз на специально подготовленной несущей стеклянной пластинке, позволявшей осуществлять непрерывное протекание проявителя в течение всего времени наблюдения под микроскопом [2].

Слой эмульсий Панхром-10 и АМ-1 перед проявлением десенсибилизировались водным раствором пинакриптола желтого (1 : 2000). Слой осциллографической эмульсии подвергались десенсибилизации только в двух случаях для сравнения с предыдущими слоями.

Слой осциллографической эмульсии были проявлены в пяти проявителях, совершенно различных по своим свойствам. Рецепты этих проявителей приведены в табл. 1.

Для проявления слоев из эмульсий Панхром-10 и АМ-1 были выбраны два проявителя из приведенных в табл. 1 — гидрохиноновый и метоловый АГФА-12.

Выбранные проявители хорошо известны в практике; в некоторых из них одновременно происходит и химическое, и физическое проявление.

Наблюдение и фотографирование отдельных стадий процесса проявления микрокристаллов проводилось в темно-красном свете на микрофотоустановке МБИ-6 при использовании иммерсионного объектива 90× с апертурой 1.3 и окуляра 20×.

Отсчет времени протекания процесса велся по секундомеру с момента поступления проявителя к поверхности исследуемого слоя. Через опре-

Таблица 1

Проявитель	Вещество, г/л									
	метол	гидрохинон	парафенил-диамин	глицин	сульфит безводный	роданистый натрий	сода безводная	бура	бромистый калий	pH
Метолгидрохиноновый										
Чибисова	1	5	—	—	26	—	20	—	1.0	10.1
Гидрохиноновый	—	6	—	—	20	—	60	—	1.0	10.3
Метоловый АГФА-12	8	—	—	—	125	—	6	—	2.5	8.9
Метоловый ДК-20	5	—	—	—	100	1	—	2	0.5	8.0
Парафенилдиаминглициновый Сиз-III	—	—	10	6	90	—	—	—	—	7.8

деленные промежутки времени, зависевшие от скорости протекания процесса, велось фотографирование.

Исследуемые микрокристаллы были разбиты по размерам на классы по 0.1 или 0.2 мк². В пределах каждого класса наблюдение велось не менее чем за 45—50 микрокристаллами.

Результаты опытов

На рис. 2—4 приведены кривые зависимости логарифма индукционного периода проявления микрокристаллов от их размеров при $N=0.27 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ и $N=0.80 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ для среднего значения t_0 и для максимального и минимального значений t_0 в исследуемой совокупности микрокристаллов.

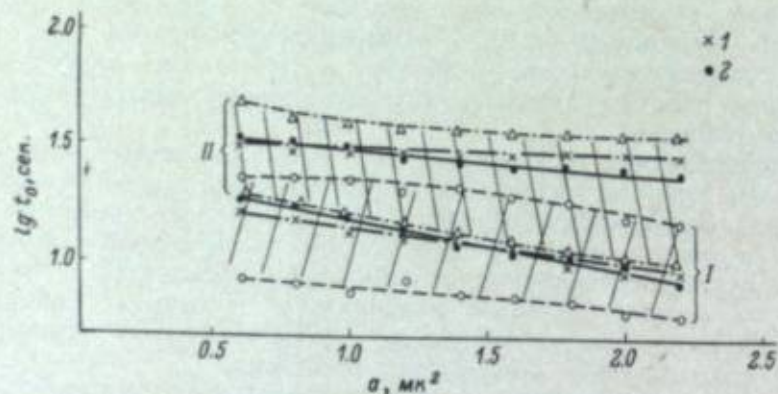


Рис. 2. Кривые зависимости логарифма индукционного периода проявления микрокристаллов осциллографной эмульсии от их размеров при $N=0.27 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (I) и $N=0.80 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (2). Проявители: I — Чибисова и II — гидрохиноновый. Штриховка — область изменения $\lg t_0$.

Как видно из этих рисунков, почти во всех случаях наблюдается некоторое уменьшение индукционного периода с увеличением размера микрокристаллов. Исключение представляет проявитель Сиз-III (при $N=0.27 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$), в котором индукционный период микрокристаллов не изменяется в зависимости от их размеров.

В пределах каждого класса имеет место значительное различие в индукционном периоде у отдельных микрокристаллов (пунктирные кривые указывают границы различий). Такое изменение длительности индук-

ционного периода у микрокристаллов одинаковых размеров обусловлено, по-видимому, как индивидуальными особенностями микрокристаллов (размеры и число центров проявления, степень нарушения кристаллической решетки и т. п.), так и статистикой попадания квантов на разные микрокристаллы одинаковых размеров при экспонировании [3].

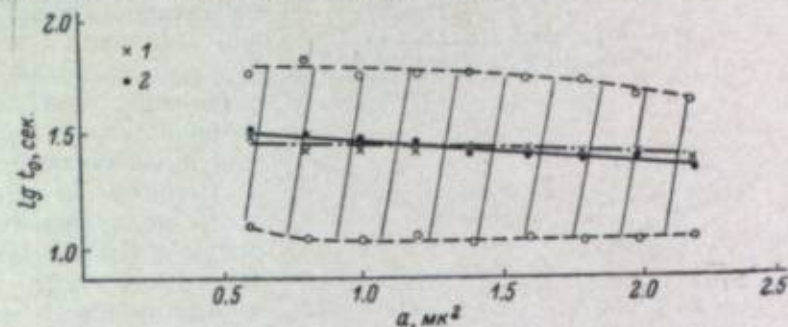


Рис. 3. Кривые зависимости логарифма индукционного периода проявления микрокристаллов осциллографной эмульсии от их размеров при $N=0.27 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (1) и $N=0.80 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (2) для проявителя АГФА-12.

Штриховка — область изменения $\lg t_0$.

Изменение концентрации микрокристаллов в одноярусном слое существенного влияния на исследуемую зависимость не оказывает.

На рис. 5 представлены кривые $\lg t_0 = f(\sigma)$ для десенсибилизированных эмульсий Панхром-10, АМ-1 и осциллографной при проявлении в гидрохиноновом и метоловом АГФА-12 проявителях.

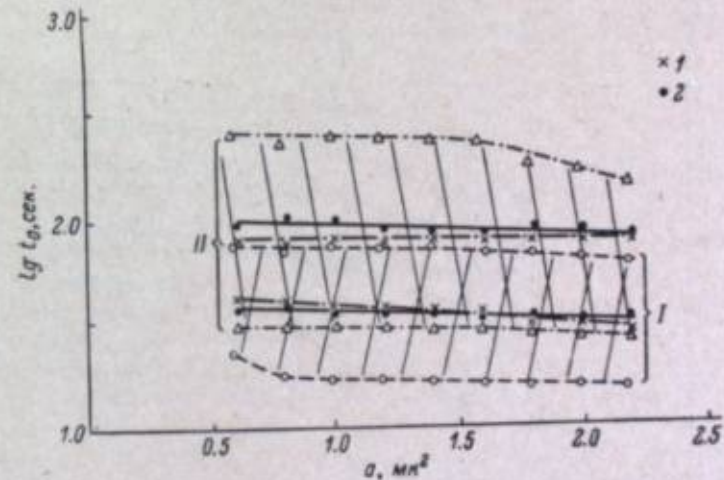


Рис. 4. Кривые зависимости логарифма индукционного периода проявления микрокристаллов осциллографной эмульсии от их размеров при $N=0.27 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (I) и $N=0.80 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (2). Проявители: I — ДК-20 и II — Сиз-III. Штриховка — область изменения $\lg t_0$.

Из приведенных кривых видно, что для эмульсий Панхром-10 и АМ-1 сохраняется та же зависимость, что и в случае осциллографной эмульсии, т. е. имеет место уменьшение t_0 с увеличением размера микрокристаллов.

Сравнение кривых для десенсибилизированной и недесенсибилизированной осциллографной эмульсии (рис. 2, I; 3 и 5, I) показывает, что

...увеличению длительности индукционного периода и увеличению длительности индукционного периода и увеличению длительности индукционного периода...

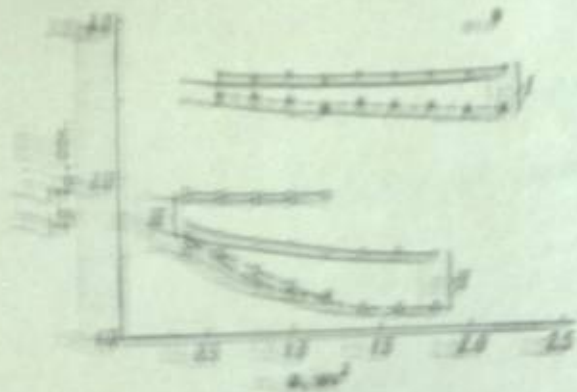


Рис. 5. Кривые зависимости логарифма времени полного проявления микрокристаллов осциллографической эмульсии от их размера для десенсибилизированных эмульсий. I — осциллографическая, II — Пастор-10 и III — АК-1. Штриховка — область изменения $\lg t_{пр.кр.}$.

Мы видим, что для всех проявителей среднее время полного проявления микрокристаллов заметно возрастает с увеличением их размера. Но мере увеличения pH проявителя $t_{пр.кр.}$ для всех классов заметно умень-

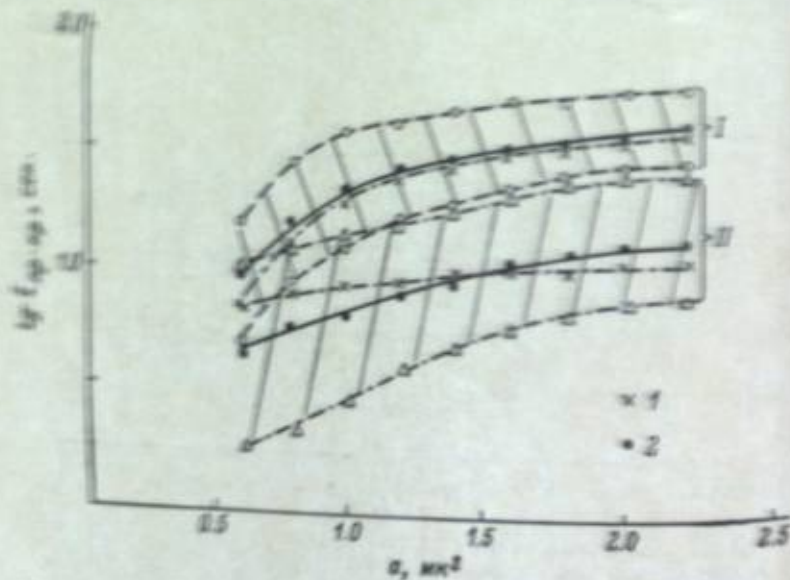


Рис. 6. Кривые зависимости логарифма времени полного проявления микрокристаллов осциллографической эмульсии от их размера, при $N=0.27 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (I) и $N=0.80 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (2). Проявители: I — Чибисов и II — гидрохиноновый. Штриховка — область изменения $\lg t_{пр.кр.}$.

шается. © влияние индивидуальных особенностей микрокристаллов на время полного проявления можно судить по пунктирным кривым, приведенным на тех же рисунках.

Увеличение концентрации микрокристаллов в однорусном слое преимущественно приводит к небольшому увеличению времени проявле-

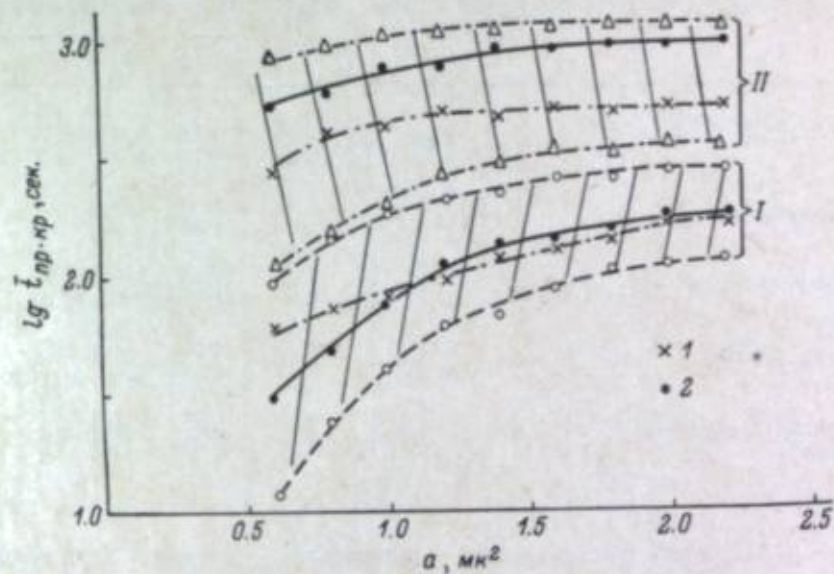


Рис. 7. Кривые зависимости логарифма времени полного проявления микрокристаллов осциллографической эмульсии от их размера при $N=0.27 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (I) и $N=0.80 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (2).

Проявители: I — АГФА-12 и II — ДК-20. Штриховка — область изменения $\lg t_{пр.кр.}$.

ния микрокристаллов всех размеров, особенно в проявителях ДК-20 и Сиз-III.

Кривые $\lg t_{пр.кр.} = \varphi(a)$ для десенсибилизированных эмульсий представлены на рис. 9.

Как видно из рис. 9, и в этом случае среднее время полного проявления микрокристаллов возрастает с увеличением их размера.

Сравнение кривых для осциллографической эмульсии, приведенных на рис. 6 (II), 7 и 9 (I), показывает, что введение десенсибилизатора при проявлении в гидрохиноновом проявителе приводит к замедлению процесса проявления в 1.3 раза, а в метоловом на него почти не влияет. Характер кривых $\lg t_{пр.кр.} = \varphi(a)$ независимо от того, был или не был введен десенсибилизатор, остается неизменным. Можно ожи-

дать, что для остальных эмульсий картина будет та же. Опыты показали, что длительность индукционного периода и время полного проявления микрокристаллов в некоторых случаях сильно

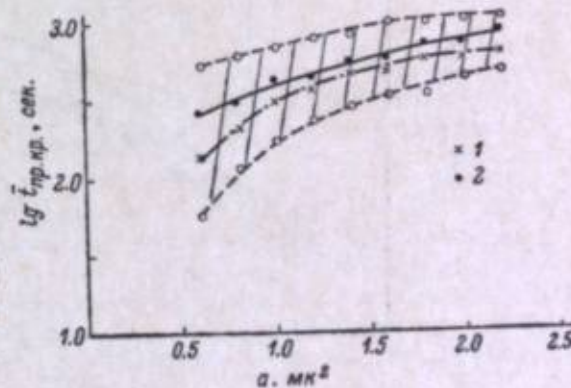


Рис. 8. Кривые зависимости логарифма времени полного проявления микрокристаллов осциллографической эмульсии от их размера при $N=0.27 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (I) и $N=0.80 \cdot 10^6 \text{ мм}^{-2}$ (2) для проявителя Сиз-III.

Штриховка — область изменения $\lg t_{пр.кр.}$.

Таблица 2

Проявитель	Заряд проявляющего вещества	рН	$N \cdot 10^{-4}$, мм ⁻²	$\lg I_s$		$\lg I_{пр.кр}$	
				\bar{a} , мк ²			
				1	2	1	2
Метолгидрохиноновый Чибисова	—	10.1	0.27	1.15	1.00	1.00	1.00
			0.80	1.20	1.00	0.80	1.10
Гидрохиноновый	—	10.3	0.27	1.50	1.50	1.30	1.55
			0.80	1.45	1.40	1.30	1.60
Метоловый АГФА-12	—	8.9	0.27	1.40	1.35	1.90	2.20
			0.80	1.45	1.35	1.90	2.20
Метоловый ДК-20	—	8.0	0.27	1.55	1.50	2.65	2.70
			0.80	1.55	1.50	2.85	3.00
Парафенилдиаминглициновый Сиз-III	0 и —	7.8	0.27	1.90	1.90	2.50	2.75
			0.80	2.00	1.90	2.60	2.85

зависят от свойств используемых проявителей. В табл. 2 приведены данные, показывающие это для случая осциллографной эмульсии.

Зависимость размеров образующихся серебряных зерен от размеров исходных эмульсионных микрокристаллов при проявлении в различных

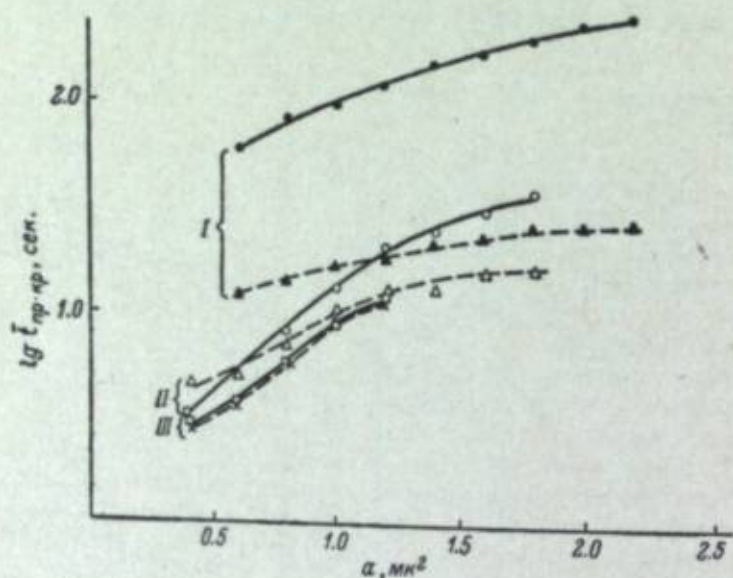


Рис. 9. Кривые зависимости логарифма времени полного проявления микрокристаллов от их размеров для десенсибилизированных эмульсий.

I — осциллографной, II — Панхром-10 и III — АМ-1. Пунктирные кривые — при проявлении в гидрохиноновом проявителе; сплошные кривые — в АГФА-12.

проявителях представлена на рис. 10 в виде кривых $x_{Ag} = \varphi(a_{AgHal})$. Изменение концентрации микрокристаллов в слое существенного влияния не оказывает, и поэтому на рисунке приведены кривые только для $N=0.80 \cdot 10^6$ мм⁻². Как показано на рис. 10, во всех проявителях

из микрокристаллов размером меньше 1.5 мк² образуются серебряные зерна меньших размеров, чем исходные микрокристаллы; из более же крупных образуются зерна, значительно превышающие размеры исходных микрокристаллов. Наибольшие различия имеют место при сравнении

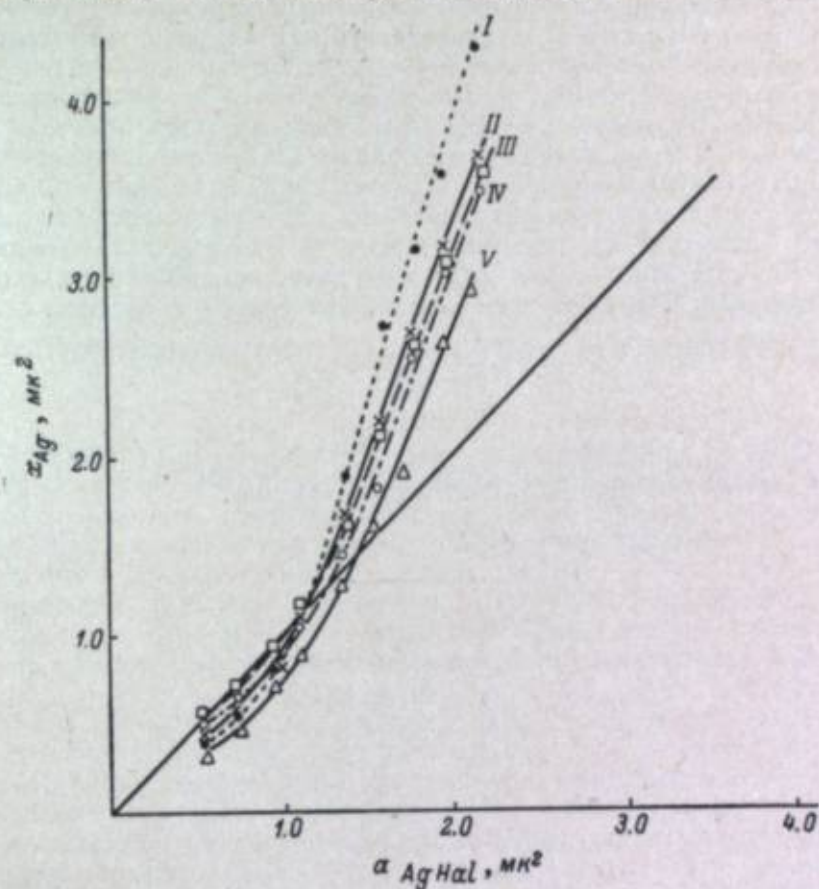


Рис. 10. Кривые зависимости размера образовавшихся серебряных зерен от размера исходных микрокристаллов осциллографной эмульсии. Проявители: I — Чибисова, II — гидрохиноновый, III — АГФА-12, IV — ДК-20 и V — Сиз-III.

кривых, соответствующих проявителям Чибисова и Сиз-III. Кривые для остальных проявителей занимают промежуточное положение.

Существование такого различия в размере серебряных зерен, образовавшихся из одинаковых исходных микрокристаллов, при проявлении в проявителях, сильно отличающихся по своим свойствам, свидетельствует о большом влиянии типа проявления на процесс формирования металлического серебра.

Выводы

Изучение кинетики проявления в пяти различных проявителях микрокристаллов разных размеров в эмульсиях трех типов позволяет сделать следующие выводы.

1. При постоянной экспозиции между средним значением индукционного периода проявления микрокристалла и средним временем его полного проявления, с одной стороны, и его размером, с другой, существуют определенные связи. С ростом размеров микрокристаллов средний период

индукции медленно уменьшается, причем эта зависимость в большей мере выражена в проявителях, способствующих химическому проявлению, а среднее время полного проявления возрастает.

2. Индивидуальные различия между периодами индукции отдельных микрокристаллов одного и того же размера значительно больше систематических изменений средних значений этой величины при изменении размеров микрокристаллов. Та же картина, но менее выраженная, имеет место и в отношении полного времени проявления.

3. Плотность упаковки микрокристаллов галондного серебра в одноярусном слое в очень малой степени влияет на среднее численное значение периода индукции микрокристаллов и времени их полного проявления.

4. Во всех исследованных проявителях при всем различии их растворяющего действия на галогениды серебра наблюдается превышение размеров серебряных зерен над размерами исходных эмульсионных микрокристаллов, притом тем большее, чем больше последние.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. Meidinger, Phys. Z., 1935, 36, 312.
[2] К. А. Августининович, Г. Г. Багаева, Ю. Н. Гороховский, А. В. Пирус, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 39.
[3] J. H. Webb, J. Opt. Soc. Amer., 1941, 31, 348, 559.

II. ПРОЯВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СВОЙСТВА

К. С. ЛЯЛИКОВ

ОПЫТ ИСТОЛКОВАНИЯ СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И ПРОЯВЛЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические проявляющие вещества применяются в фотографии уже около ста лет. Но до сих пор наиболее важным обобщением, касающимся их строения, являются правила, сформулированные на рубеже нашего столетия независимо и почти одновременно Люмьером и Зейветцем во Франции и Андресеном в Германии [1].

Формула, предложенная Кендаллом [2] в 1935 г., расширила применение указанных выше правил на некоторые алифатические проявляющие вещества. Дальнейшее усовершенствование формулы Кендалла, сделанное Пельцем [3] в 1954 г., только увеличило число групп, признаваемых активными, введя в их число группы NR_2 , и допустило присутствие в сопряженной цепи атома $-N=$. Однако формула Кендалла не могла, например, объяснить наличия проявляющей способности у фенидона, изученного и введенного в практику самим Кендаллом. Между тем современное состояние органической химии позволяет сделать новую попытку обобщения, значительно более широкую, чем имевшие место до сих пор.

Приступая к рассмотрению тех особенностей строения органических соединений, при которых они могут быть проявляющими веществами, мы прежде всего должны решить вопрос, чем определяется появление восстанавливающей способности у органических молекул.

Странно, что в большой монографии Ремика [4], имеющей целую главу, посвященную окислительно-восстановительным процессам в органической химии, а также в новом обзоре Виберга [5], рассматривающим тот же круг вопросов, авторы совершенно не касаются этой проблемы.

Нам кажется, что прямым путем к ее решению является рассмотрение структуры электронного облака в органической молекуле.

Восстановитель должен отдавать свой электрон восстанавливаемому веществу. Поэтому ясно, что в отдельных местах молекулы восстановителя должна быть повышенная плотность электронного облака. Отдаваемые электроны — валентные, в молекуле они попарно образуют связи между атомами, поэтому обычно они отдаются парами, хотя не исключена возможность отдачи только одного электрона. Органическая молекула лишь в редких случаях может отдавать только электрон, изменяя валентность одного из атомов, входящих в нее. Как правило, она должна отдавать электрон и протон. Но в результате реакции окисления проявляющего вещества должна образоваться стабильная молекула и раствор в целом должен сохранить электронейтральность. Поэтому обычно восстановление сопровождается потерей двух протонов и двух электронов.

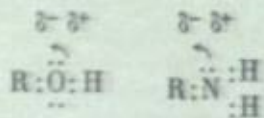
Как в довольно редком случае получения стабильного продукта окисления, следует упомянуть возможность попарного соединения двух радикалов, образовавшихся при потере одного электрона и одного протона.

Положив в основу эти соображения, рассмотрим влияние строения молекулы на распределение электронного облака в молекуле органического проявляющего вещества. Подвижное и легко перераспределяющееся электронное облако связано с наличием в молекуле π -электронов, электронное облако связано с наличием в молекуле π -электронов, т. е. двойных и в особенности сопряженных двойных связей. Это объясняет, почему чаще всего мы встречаем проявляющие вещества среди ароматических соединений. Хорошо изучено влияние на распределение электронного облака ароматического кольца электроно-донорных и электроно-акцепторных заместителей. Последние, притягивая на себя электронное облако, не способствуют появлению восстановительных свойств у молекулы. Напротив, электроно-донорные группы приводят к созданию повышенной плотности электронного облака в отдельных точках молекулы.

Наличие электроно-донорных групп и вызывает появление восстановительной способности у органической молекулы. Те электроно-донорные группы, которые принимают непосредственное участие в отдаче электрона и протона, мы будем называть в соответствии с терминологией, принятой в теории фотографических процессов, «активными группами».

Среди множества электроно-донорных групп [6] лишь немногие могут являться активными. Они должны не только повышать плотность электронного облака в кольце ароматического соединения или в основной части молекулы жирного соединения, но и являться тем местом, в котором непосредственно происходит передача протона и электрона.

Легче всего такую роль могут выполнить $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ -группы из-за следующих особенностей своего строения. В них входят электроотрицательные атомы O и N.



Их неподеленные электроны, смещаясь к остатку R, находящемуся в сопряжении с O или N, создают в нем отрицательный заряд, в то время как на кислороде или азоте получается заряд положительный.

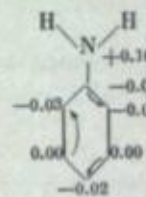
Нам кажется, что всегда первым отдается протон. В предельном случае это происходит до реакции восстановления. Так, например, из молекул гидрохинона уже заранее образуется отрицательный ион. В общем случае, в частности у аминов, предварительной отдачи протона не происходит, но она происходит под действием внешнего поля партнера окислительно-восстановительной реакции. Этим партнером в нашем случае является металлическое серебро скрытого изображения. Обычно его влияние недостаточно и могущественную помощь, в облегчении отдачи протона оказывают гидроксидные ионы. Поэтому в большинстве случаев проявление идет в щелочной среде. Отсюда можно видеть, что широко распространенное мнение о том, что щелочь влияет на процесс проявления, изменяя электролитическую диссоциацию проявляющего вещества, не совсем точно. На смену ему необходимо разработать более обобщенные представления.

После того как протон отщеплен и нейтрализован гидроксидными ионами, электронное облако молекулы проявляющего вещества перераспределяется. Атомы кислорода или азота несут целый отрицательный заряд и двойной отрицательный заряд остатка R, создаваемый не только двойственной рассматриваемой нами электроно-донорной группой, но

всеми группами, входящими в молекулу. Этот заряд вызывает отталкивание электрона и облегчает его отдачу восстанавливаемому веществу.

Электроно-донорные группы для бензольного кольца являются ориентантами первого рода. По-видимому, этим определяется известное правило изомерии для дифенолов и диаминов: орто- и пара-замещенные — хорошие проявляющие вещества, а мета-замещенные не проявляют или проявляют очень плохо. К сожалению, в литературе нам удалось найти очень немного данных о распределении плотности электронного облака в замещенных бензолах.

Некоторые выводы можно сделать из рассмотрения распределения эффективных зарядов, обусловленных электронами у однозамещенного амина — анилина [7].



Можно допустить, что введение второй аминогруппы аналогично влияет на электронное облако. Тогда в орто- и пара-диаминах эффективные отрицательные заряды у углеродов, соединенных с активными группами, увеличатся. У мета-диамина отрицательные заряды не изменятся; они увеличатся у атомов углерода, не соединенных с активными группами.

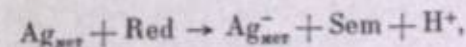
Эти соображения подтверждаются расчетами распределения электронного облака в замещенных бензолах, выполненными по методу «металлической» модели Терпуговой [8].

На рисунке дана кривая распределения функции $\sum_i (\psi_i)^2$, пропорциональной электронной плотности, для однозамещенного (анилина) и двухзамещенного (дихлор) бензола.

Эти кривые показывают, что, действительно, при введении двух электроно-донорных заместителей в пара-положении около соединенных с ними атомов углерода бензольного кольца появляются резкие максимумы плотности электронного облака.

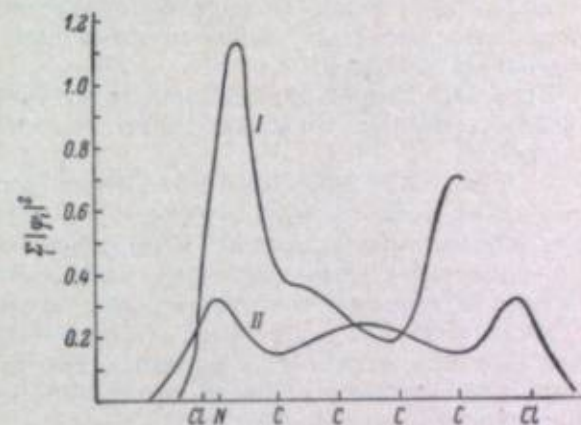
В подробно разработанной классификации реакций органической химии трудно найти тип, точно соответствующий реакции проявления. Вероятно, наиболее близкими являются реакции «электрофильного замещения» [9].

Обобщенную схему самой первой стадии реакции проявления можно написать так:



где $\text{Ag}_{\text{мет}}^-$ означает заряженную отрицательно частицу скрытого изображения, а Sem — радикал — семихинон.

В этой схеме подчеркивается обязательность образования протона в результате передачи электрона серебру.



Кривые распределения функции $\sum_i (\psi_i)^2$, пропорциональной плотности электронного облака.

I — в анилине, II — в дихлорбензоле (по Терпуговой).

Кривые распределения функции $\sum_i (\psi_i)^2$, пропорциональной электронной плотности, для однозамещенного (анилина) и двухзамещенного (дихлор) бензола.

В работах по электрохимической теории проявления иногда указывалось, что влияние щелочи связано с тем, что проявляющее вещество является либо кислотой, либо амфолитом, либо основанием. Но если в первых двух случаях было естественным, что повышение концентрации гидроксильного иона увеличивало концентрацию отрицательных ионов проявляющего вещества, которые признавались наиболее активными восстановителями, то для случая оснований (например, парафенилендиамин) такое истолкование становилось непригодным. В особенности непонятным оставалось, зачем нужна щелочь при проявлении такими веществами, как фенидон или индоксил, которые очень трудно признать кислотами в обычном смысле этого слова.

Изложенные выше положения позволяют объяснить почти все известные нам данные о влиянии строения органических молекул на их проявляющую способность.

Если пересмотреть с этой новой точки зрения общеизвестные правила, то часто появляется возможность их расширения и охвата новых классов соединений.

1. В молекулу проявляющего вещества должны входить одна, две или более электроно-донорные группы. Нет оснований требовать наличия двух и более активных групп. Если строение молекулы таково, что у одной активной группы создается повышенная плотность электронного облака, то вещество и с одной группой может стать проявляющим.

Выше указывалось, почему —ОН и —NH₂ группы занимают исключительное положение. Но к активным группам следует отнести и —CH₃, а также незаслуженно забытую группу =CH₂ (кислую метиленовую группу, по старой терминологии).

Электроно-донорные свойства других групп обычно оказываются недостаточными для того, чтобы они могли действовать как активные. При этом надо отметить, что, во-первых, электроно-донорные свойства группы являются функцией строения всей молекулы. Следовательно, можно допустить, что в некоторых молекулах они окажутся достаточно велики, чтобы какая-то, еще неизвестная нам, электроно-донорная группа действовала как активная группа проявляющего вещества. Во-вторых, с электроно-донорными свойствами остальных атомов и групп мы должны считаться потому, что часто их присутствие влияет на электроно-донорные свойства активных групп. Входя в молекулу проявляющего вещества, они всегда оказываются активирующими.

Если выписать все электроно-донорные и электроно-акцепторные группы, располагая их в последовательности убывающего индуктивного влияния, то можно легко заметить следующие интересные для нас особенности этих рядов. Среди электроно-донорных групп в самом начале оказываются активные группы —ОН и —NH₂, но в этот ряд входят и все остальные группы, для которых когда-либо было установлено их благоприятное влияние на проявляющую способность органических веществ, в тех случаях, когда они замещают водород в ароматических соединениях.

Напротив, список электроно-акцепторных групп начинается с —SO₃H и —COOH, с вредным влиянием которых в молекулах проявляющих веществ нам приходится часто сталкиваться.

Следует напомнить, что еще в 1934 г. Паволини [10] обратил внимание на существование групп, увеличивающих проявляющую способность: —Cl, —Br и алкильные —CH₃, —C₂H₅, оксофаны, по его терминологии, и уменьшающих ее: —SO₃H, —COOH, —CH₂OH, —NO₂, —CN, которые он назвал б а т о ф а н а м и.

Паволини назвал лишь некоторые из электроно-донорных и акцепторных групп, неправильно поместил на первом месте среди оксофанов —Cl и

—Br и, самое главное, давая им специальные названия, сделал совершенно неясным их характер и способ влияния на проявляющую способность.

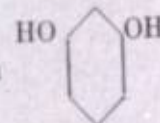
В последнем никак нельзя упрекнуть Вейсбергера, который в первом издании книги Миза «Теория фотографического процесса» [11] в главе «Проявляющие вещества» полстраницы посвятил значению заместителей первого и второго рода (основных и кислых групп), входящих в молекулу проявляющего вещества. Станным образом во втором издании той же книги Вейсбергер из этих рассуждений сохранил только одну строчку. Еще более глубокое понимание значения электронного строения молекулы проявляющих веществ мы находим в работах Эггерса с сотрудниками. Но в своем обстоятельном обзоре химизма фотографического проявления Эггерс [12] в основу изложения все же кладет чисто эмпирическую формулу Кендалла—Пельца.

Таким образом, развиваемые нами взгляды, вытекающие из теоретических представлений органической химии, уже давно носят в воздухе. Но в отличие от наших предшественников мы пытаемся электронные представления сделать основой рассмотрения строения органических проявляющих веществ и показать, что все ранее найденные эмпирически обобщения могут быть выведены из этих простых теоретических предпосылок.

2. Активные группы должны быть расположены в молекуле так, чтобы около них электронное облако имело повышенную плотность.

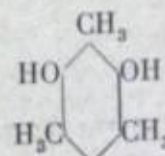
Для ароматических соединений с двумя активными группами повышенная плотность электронного облака имеет обычно место при орто- или пара-положении. Для алифатических же соединений это соответствует расположению у углеродов, связанных двойной или конъюгированной двойной связью. Отказываясь от догматической однозначности классических правил, взамен мы получаем критерий для решения вопроса: почему от них наблюдаются отступления?

Так, сравнивая резорцин и дигидроксимезитилен



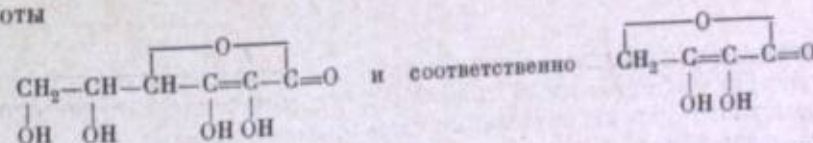
и соот-

ветственно

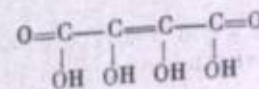


, из которых первый не проявляет, а второй

проявляет, Гомолка [11] должен был допустить, что резорцин принимает таутомерную форму дикетона, но исследования инфракрасных спектров показали, что резорцин не превращается в дикетон [13]. Поэтому совершенно естественно принять объяснение, данное Вейсбергером [11], считающим, что в этом случае сказывается благоприятное влияние метильных групп. Ржимковский [14] указал, что из алифатических соединений, имеющих по две гидроксильные группы у углеродов, связанных двойной связью, аскорбиновая и окситетраоновая кислоты



проявляют, но не проявляет близкая к ним по структуре диоксималеиновая кислота



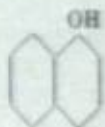
Все эти соединения отвечают формуле Кендалла—Пельца, и различие в их поведении будет непонятным, если мы не учтем, что в последнем имеются электроно-акцепторные группы —COOH, которые и оттягивают на себя электронное облако, снижая активность —OH-групп.

3. Молекула проявляющего вещества после потери двух протонов и двух электронов должна образовывать стабильную молекулу. При потере одного протона и одного электрона (в промежуточной стадии реакции) образовавшийся радикал должен быть достаточно стабилен, чтобы существовать до того момента, когда он либо отдаст второй протон и электрон, либо соединится со вторым подобным же радикалом, в обоих случаях образуя вполне стабильную молекулу.

Это правило обобщает «правило хинона» и представление о необходимости резонансной стабилизации семихинона, получающегося в промежуточной стадии реализации.

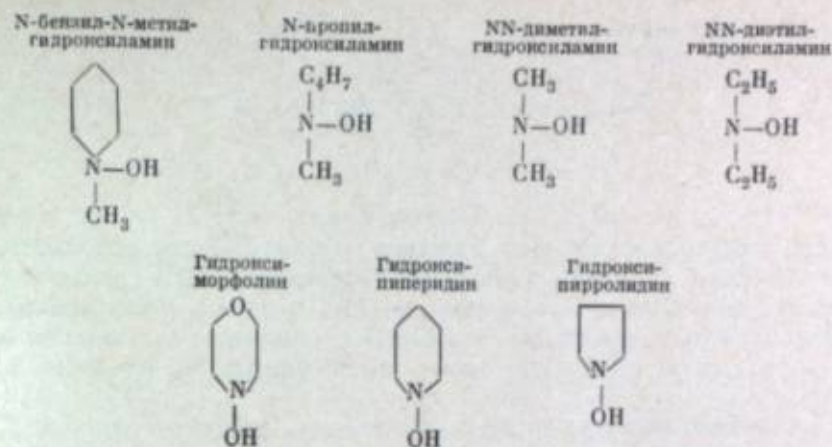
Уже давно на ряде примеров было показано, что хотя действительно для орто- и пара-производных бензола и других ароматических соединений в результате полного окисления получаются хиноны, для ряда других проявляющих веществ лишь с большой натяжкой можно признать образующиеся соединения хинонами (например, индиго и гидроксипиразол). К сожалению, для большинства необычных проявляющих веществ мы попросту не знаем, какие продукты окисления образуются в результате реакции проявления. Вероятно, правильнее всего было бы сказать, что при потере двух протонов и двух электронов в молекуле неизбежно должна возникнуть новая двойная связь. Предположение, что в результате получится хиноноподобная молекула, является совершенно необоснованным обобщением. Надо заметить, что, может быть, вообще не стоит последнее правило включать в число определяющих строение органических проявляющих веществ, так как трудно представить, чтобы невозможность стабилизации продуктов окисления (если они уже образовались) по какой-то заданной схеме могла бы помешать протеканию реакции окисления—восстановления.

В заключение попробуем показать, что изложенные взгляды легко объясняют появление проявляющей способности у веществ, не укладывающихся в прежние правила и формулы. Довольно полная сводка сведений об этих веществах дана у Вейсбергера [11] почти без литературных ссылок. Из этого можно заключить, что в некоторых из этих веществ проявляющая способность была установлена самим Вейсбергером. Прежде всего отметим возможность проявления веществом с одной только активной группой — α -нафтолом:



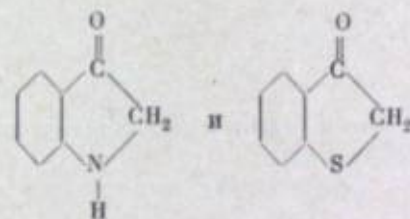
В отличие от незамещенного фенола, для которого никто не устанавливал наличия проявляющей способности, в α -нафтоле следует ожидать благоприятного перераспределения электронного облака под влиянием второго бензольного кольца. Это влияние, впрочем, не может быть сильным. И действительно, α -нафтол может проявлять только хлоросеребряные эмульсии.

К проявляющим веществам с одной активной группой можно отнести также недавно запатентованные

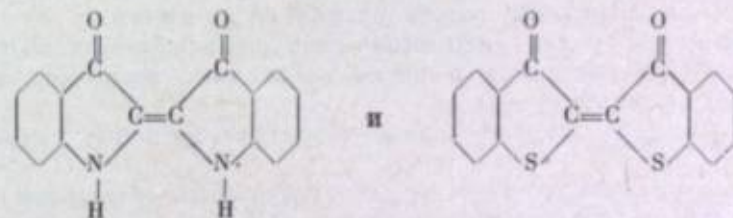


Предложение рассматривать эти вещества как производные гидроксиламина представляется нам слишком формальным. Впрочем, и у гидроксиламина активной, по-видимому, является только —OH-группа.

Своеобразными проявляющими веществами с одной активной группой =CH₂ являются индоксил и тиоиндоксил

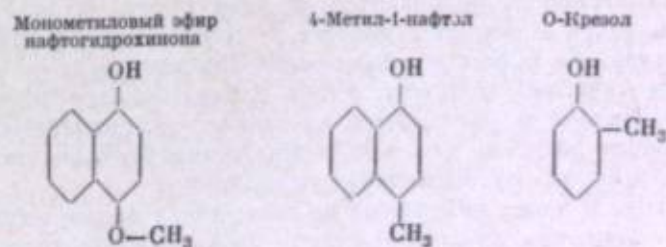


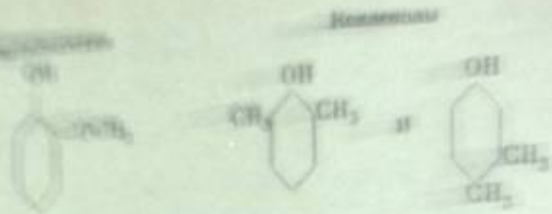
в которых активная группа =CH₂ может отдавать два протона и два электрона, образуя индиго и тиоиндиго



Затем идет ряд соединений, в которых активность одной «классической» активной группы усилена наличием других электроно-донорных групп в орто- или пара-положениях. Так, Шницель в одном из патентов [15] указывает, что бромистое серебро могут восстанавливать O—O, дихлор, дибром и диортофенолы, а также триортофенол.

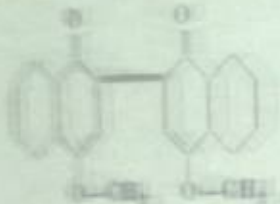
Проявлять могут также следующие вещества.





Многие фотографы-любители и кишеики заставляют нас вспомнить, что во многих случаях проявление способности водородной —OH -группы должно учитывать проявление способности. Но, с нашей точки зрения, ширинность проявительной способности сохраняется, так как асимметрично, что проявляется способностью сохраняться, так как асимметрично, что проявляется способностью сохраняться, так как асимметрично, что проявляется способностью сохраняться.

Косиланы, как мы знаем о том, являются продуктами, получившимися при проявлении этих веществ. Вероятно, они образуют соединения с проявителем, образуя комплексы. Так, известно, что из монометилового эфира нафтахинона при проявлении получается



Получается соединение, в котором нафтахинонон восстановлен до гидрохинона, а метилового эфира — до спирта.

Таким образом, при проявлении исключены случаи образования соединений с проявителем.

Нам представляется, что означенные выше в литературе и в литературе органической химии сведения являются следствием анализа и синтеза соединений, полученных при проявлении, а не ввиду того, что в литературе органической химии.

Известные принципы Андерсена — Димарья и Бейерца, Бейерца — Димарья, а также, конечно, Косиланы, являются общими следствиями принципов:

1) Если вещество активно относительно проявителя, то оно имеет группу —OH и —CH_3 .

2) Если вещество, то и другие группы могут быть активными и активными относительно проявителя (кислород метилового —CH_3).

3) В большинстве случаев, особенно в литературе, проявление и способность проявляться (хотя и не всегда) зависят от строения вещества, а не от его количества. Принципы Андерсена — Димарья и Бейерца, а также Косиланы — Димарья.

4) Указано, что принцип Андерсена — Димарья и Бейерца является принципом активных групп, а бензольное кольцо является частью структуры проявительного в органической химии принцип, а именно, проявительная способность ориентированного фтора.

5) Какое, впервые делается попытка не только восстановить структуру вещества, но и дать их физическое объяснение.

6) Кроме диалектической ценности, новые взгляды имеют и методическую ценность, показывая, в каких направлениях следует искать молекулу вещества для того, чтобы увидеть его восстановительную и, следовательно, проявляющую способность.

Наряду с этим в этой концепции не дает ответа на все возникающие вопросы. Например, она не дает ответа на очень важный вопрос: как

из органических восстановителей может быть проявляющим веществом, а какой нет? Но этот кардинальный вопрос связан уже не с теорией строения молекул, а с их физико-химическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. И. Шеберстов. Химия проявителей и проявления. Изд. 2. Госкиноиздат, 1941, стр. 29.
- [2] I. D. Kendall, C. R. IX Congr. Intern. Photogr., Paris, 1936, 227.
- [3] W. Pelz, Angew. Chem., 1954, 66, 231.
- [4] А. Ремик. Электронные представления в органической химии. ИЛ, М., 1950.
- [5] К. В. Wiberg. Oxidation—Reduktion Mechanismus in Organic Chemistry. In: Survey of progress in chemistry, ed. A. F. Scott, 1963, 1, 237.
- [6] О. А. Реутов. Теоретические основы органической химии. М., 1964, 467.
- [7] Сб. «Состояние теории химического строения в органической химии», М., 1954, 37.
- [8] А. Ф. Терпугова, Опт. и спектр., 1959, 7, 581; 1960, 9, 162.
- [9] К. Д. Неницеску. Органическая химия, ИЛ, М., 1962, 192.
- [10] T. Pavolini, Corriere foto, 1934, 31, 245; реф.: Sci. Ind. Photogr., 1934, 2, 254.
- [11] C. E. K. Mees. The Theory of Photographic Process. London—N. Y., 1 ed., 1942; 2 ed., 1954.
- [12] I. Eggers. Der Chemismus der photographischen Entwicklung. In: Photographic Science Symposium, Zürich, 1961, ed. W. F. Berg, London, 1963.
- [13] V. Farmer, R. Thomson, Chem. a. Ind., 1956, 86; R. Thomson. Quart. Rev., 1956, 10, 27.
- [14] J. Rzymkowski, Photogr. Ind., 1935, 33, 91.
- [15] K. Schinzel, Brit. pat. 498870.

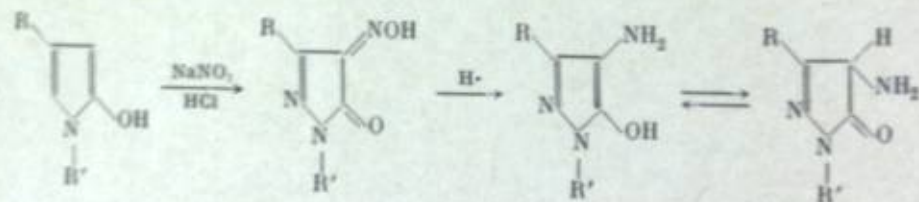
М. С. ХАЙКИН, Д. Б. ШАМИЛЬСКАЯ, И. И. ЛЕВКОЕВ

О ПРОЯВЛЯЮЩИХ СВОЙСТВАХ 3-АЛКИЛ-4-АМИНО-ПИРАЗОЛОНОВ(5)

4-Аминопиразолон (5), проявляющая способность которых отмечена впервые в 1936 г. [1], в последние годы усиленно разрабатываются. Появился ряд патентов по применению этих соединений в качестве черно-белых и цветных проявляющих веществ [2, 3]. В частности, указывается, что 3-алкил-4-аминопиразолон (5) способен проявлять при pH=5 ÷ 7, с небольшой вуалью, причем свойства проявителей мало зависят от pH. Однако на основании патентных материалов и некоторых статей [4, 5] нельзя было получить достаточного представления о зависимости фотографических свойств соединений этого класса от их строения.

В связи с этим нам казалось интересным провести изучение проявляющих свойств ряда 3-алкил-4-аминопиразолонов (5) с различными заместителями в 1-положении, отличающимися по электронному характеру.

Рассматриваемые 4-аминопиразолон (5) получались нитрозированием соответствующих пиразолонов (5) и последующим восстановлением образующихся изонитрозопроизводных хлористым оловом в солянокислых растворах или гидрированием в присутствии никеля по Ренею. Вещества выделялись в виде хлоргидратов. Их строение подтверждено элементарным анализом.



где R — алкил (C₁—C₆), а R' — H, алкил, циклоалкил, арил или арил.

Исследование веществ проводилось с применением пленки Кинонегатив АМ. Экспонирование осуществлялось в стандартном сенситометре ФСР-41 при источнике дневного света. Проявление сенситограмм проводилось в термостатированной горизонтальной кювете с покачиванием при нормальной температуре с объемом проявляющего раствора 50—200 мл. Состав проявителей изменялся в зависимости от изучаемых факторов. В ряде опытов применялся универсальный буфер [6]. Оптические плотности почернений измерялись на денситометре ДФЗ-10. Оценка проявляющего действия исследуемых веществ проводилась по плотности почернения, соответствующей экспозиции 0.89 лк · сек., с вычислением при этом избирательной способности U, по Шеберстову [7].

Результаты исследования показали, что большинство синтезированных 3-алкил-4-аминопиразолонов (5) проявляют уже при pH=5 (рис. 1). При pH=6.5 ÷ 8 они проявляют достаточно активно с высокой избирательной способностью, однако при дальнейшем повышении pH раствора оптическая плотность вуали значительно возрастает.

Результаты исследования кинетики проявления кинонегативной пленки АМ в растворах, содержащих различные 4-аминопиразолон (5), при pH=7 ÷ 7.5 сведены в табл. 1. Приведенные данные показывают,

Таблица 1

Результаты сенситометрического испытания пленки Кинонегатив-АМ в проявителях с различными производными 4-аминопиразолонов (5).
Проявляющее вещество — 0.025 М, сульфит натрия — 0.2 М, pH=7.0 ÷ 7.5

№ п. п.	Заместитель		pH, при котором начинается проявление	Сенситометрические параметры при пролнении до τ = 0.65			
	R	R'		t _{пр.} , мин.	S _{1.1}	D ₀	степень избирательного действия U
1	CH ₃	H	5.5	11	52	0.09	200
2	C ₂ H ₅	H	5.5	11	52	0.07	200
3	n-C ₃ H ₇	H	5.5	8	70	0.04	237
4	n-C ₄ H ₉	H	5.5	7	65	0.04	274
5	n-C ₅ H ₁₁	H	5	7	60	0.04	250
6	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	5	8	45	0.16	100
7	CH ₃	Δ-C ₆ H ₁₁	5	9	45	0.05	210
8	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	5	6	40	0.04	210
9	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	5	6	35	0.03	300
10	CH ₃	C ₆ H ₅	5	3	45	0.05	320
11	CH ₃	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	5	6	30	0.10	100
12	CH ₃	o-CH ₃ C ₆ H ₄	5	6	70	0.07	200
13	CH ₃	m-CH ₃ C ₆ H ₄	5	4	40	0.05	200
14	CH ₃	n-CH ₃ C ₆ H ₄	5	6	75	0.09	200
15	CH ₃	o-ClC ₆ H ₄	5	4.5	42	0.02	580*
16	CH ₃	n-ClC ₆ H ₄	5	3	35	0.03	350*
17	CH ₃	o-SO ₃ HC ₆ H ₄	6	10	70	0.02	340
18	CH ₃	m-SO ₃ HC ₆ H ₄	6	6	55	0.05	320
19	CH ₃	n-SO ₃ HC ₆ H ₄	6	7	65	0.04	210
20	CH ₂ COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	6	18	47	0.10	180
21	CONH ₂	C ₆ H ₅	6.5	24	80	0.04	**
22	COOCH ₃	C ₆ H ₅	7	28	90	0.05	**
23	Амидол	—	—	5	50	0.09	165
24	Метол	—	—	15	58	0.04	**
25	Пирогаллол	—	—	23	30	0.04	**

* Изображение окрашено в желтый цвет (ср. [5]).

** D₀ = 0.15 не достигается.

что электронный характер заместителей в 1- и 3-положениях пиразолонового ядра оказывает значительное влияние на проявляющие свойства 4-аминопиразолонов (5). 3-Метил-4-аминопиразолон (5) проявляет медленнее, чем амидол, но активнее, чем метол и пирогаллол. С утяжелением алкильного остатка (от C₁ до C₆) скорость и избирательность проявления несколько возрастают.

При замещении атома водорода в 1-положении n-гексильной или циклогексильной группой скорость проявления изменяется мало, причем в первом случае повышается вуализирующее действие (D₀). Избирательность и активность проявления увеличиваются при переходе от 1-n-гексил- к 1-циклогексил-, 1-β-фенилэтил-, 1-бензил- и особенно к 1-фенилпроизводному. При введении заместителей в фенильное ядро 1-фенил-3-метил-4-

аминопиразолона (5) скорость проявления в большинстве случаев уменьшается, особенно в случае сульфопроизводных. При этом электроположительные заместители, например метильная или метоксигруппа, снижают селективность проявления, а электроотрицательная сульфогруппа не оказывает существенного влияния на эту величину. Значительное повышение избирательности наблюдается при введении в фенильное ядро атомов хлора, особенно в случае 1-(2'-хлорфенил)-3-метил-4-аминопиразолона (5). При замещении метильной группы в 3-положении 1-фенил-4-аминопиразолона (5) на карбалкоксиметильную и особенно карбалкокситетрагидропиридинскую скорость проявления при $pH=7 \div 7.5$ резко снижается.

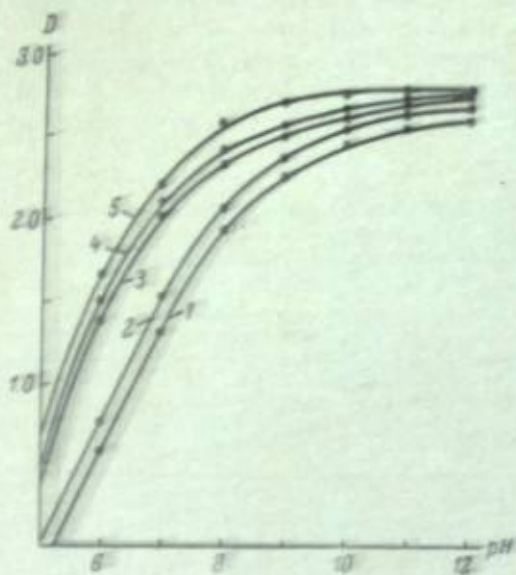


Рис. 1. Зависимость оптической плотности почернения от pH проявляющего раствора в ряду 3-алкил-4-аминопиразолонов (5) при $R^1=H$.

1 — $R^2=CH_3$; 2 — $R^2=C_2H_5$; 3 — $R^2=C_4H_9$; 4 — $R^2=C_6H_5$; 5 — $R^2=C_6H_4Cl$.

Проявляющие свойства хлоргидрата (5) были исследованы более подробно. Изучен ряд факторов, влияющих на свойства проявителей с этим веществом: pH раствора, концентрация проявляющего вещества, содержание активизирующих, активирующих и ингибирующих добавок.

1. Влияние pH раствора. Опыты проводились в буферном растворе, содержащем $0.025 M$ проявляющего вещества и $0.1 M$ сульфата натрия. Результаты представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2. Как видно из приведенных данных, с ростом pH наблюдается незначительное изменение сенситометрических параметров. Время достижения $\gamma=0.65$ сокращается до 33 раз при изменении pH раствора от 4.38 до 8.64. В области pH=7 изменение pH почти не влияет на скорость проявления, что согласуется с данными Буррадта и Пейсона [5]. Светочувствительность растет пропорционально pH до pH=8.75, а затем, по своему, с значительным ростом вуали спадает. Максимум $D_{0.2}$ достигается при pH=8.64, а при pH=11.4 $D_{0.2}$ возрастает до 2.5. Область оптимальных значений $S_{0.2}$ лежит в пределах pH=7.5-9.

Большинство исследованных 3-алкил-4-аминопиразолонов (5) в рассматриваемых условиях работают на уровне амидола, однако отдельные соединения этого рода, например 1-фенил- и 1-хлорфенилпроизводные, значительно превосходят амидол по избирательности, не уступая ему в скорости проявления.

1-фенил-3-метил-4-аминопиразолон (5) был исследован более подробно. Изучен ряд факторов, влияющих на свойства проявителей с этим веществом: pH раствора, концентрация проявляющего вещества, содержание активизирующих, активирующих и ингибирующих добавок.

Таблица 2

pH проявляющего	Сенситометрические параметры при $\gamma=0.65$		
	$t_{пр}$, мин.	$S_{0.2}$	$D_{0.2}$
4.38	281	189	0.044
6.64	77	231	0.066
7.11	27	338	0.096
8.64	27	486	0.127
8.88	66	621	0.229
10.64	33	336	0.254
11.54	66	306	0.582

Избирательная способность проявителей имеет наибольшие значения при $pH=6.5 \div 7.0$.

2. Влияние концентрации проявляющего вещества ($C_{пр}$). Опыты проводились в буферном $0.2 M$ растворе сульфата натрия. Концентрация проявляющего вещества изменялась от 0.003 до $0.05 M$, при этом pH проявляющих растворов колебалось в пределах $7.25 \div 7.4$. При $C_{пр}=0.1 M$ вещество полностью растворяется в проявителе, но найденные закономерности сохраняются.

Из данных, приведенных в табл. 3 и на рис. 3, можно видеть, что фотографические свойства аминопиразолоновых проявителей значительно зависят от концентрации проявляющего вещества. При этом наблюдаются такие же закономерности, что и для известных проявляющих веществ бензольного ряда. Скорость проявления до $C_{пр}=0.025 M$ возрастает пропорционально концентрации, $C_{пр} \cdot t_{пр\gamma=0.65} = const$; с дальнейшим ростом $C_{пр}$ время проявления стремится к пределу. Плотность почернения (D) увеличивается с ростом $C_{пр}$ для всех времен проявления, а плотность вуали (D_0) изменяется незначительно для малых времен проявления (2-4 мин.) и резко возрастает при больших временах (24 мин.). Кривые $\gamma=f(C_{пр})$ более круто возрастают при больших временах проявления.

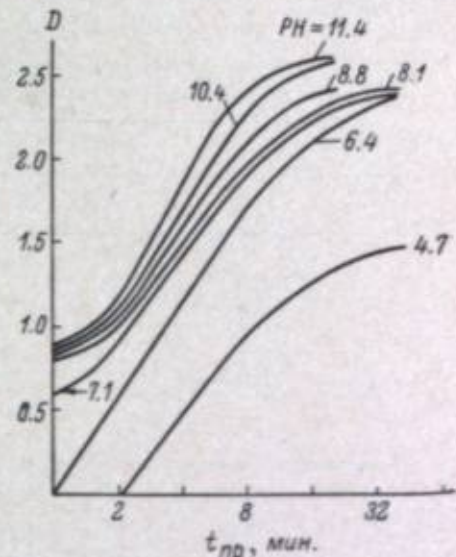


Рис. 2. Зависимость оптической плотности почернения от времени проявления в проявителе с 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолоном (5) при различных pH.

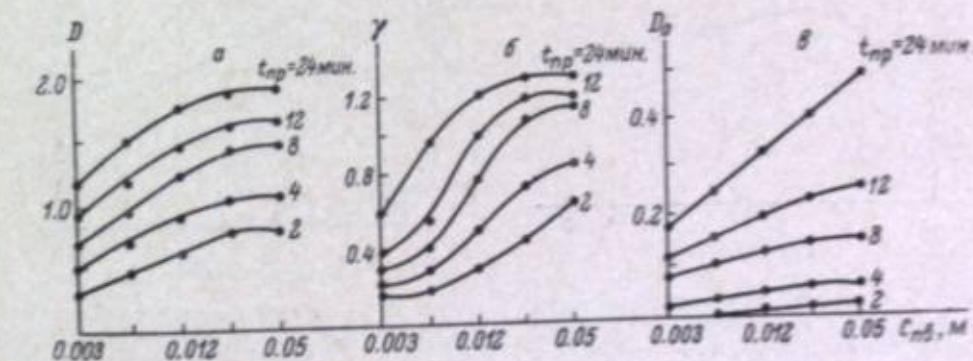


Рис. 3. Изменение оптической плотности почернений (а), коэффициента контрастности (б) и оптической плотности вуали (в) в зависимости от концентрации 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона (5).

3. Влияние активизирующих добавок. Влияние бромистого калия и бензотриазола на свойства проявляющих растворов хлоргидрата 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона (5) при различных pH (состав проявителей тот же) представлено на рис. 4 и 5.

Опыты показали, что бромистый калий снижает D и $S_{0.2}$ у проявителей с $pH=4.7 \div 7.0$, выше которого светочувствительность с добавлением

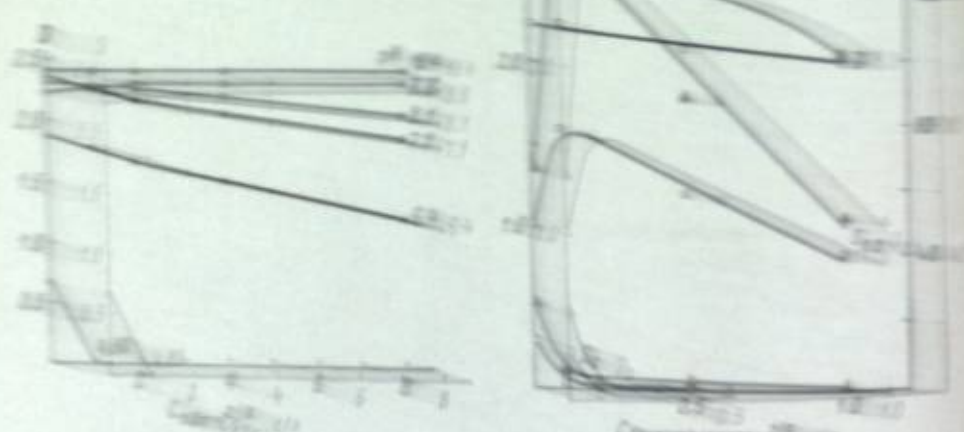
Формально-катионный состав, а также степень окисления азотсодержащих заместителей (табл. 3). В случае бензотриазола концентрации азотсодержащих заместителей, как правило, не превышают 0,01 моль/л. Это дает возможность считать $S_{0,2}$ и $S_{0,1}$ значениями, характеризующими бензотриазол, независимо от концентрации заместителей.

Таблица 3

Влияние концентрации заместителей (фенил-3-метил-4-аминопиразолона) и концентрации азота

Содержание азота, моль/л	Концентрация заместителей, моль/л				Среднее значение $S_{0,2}$
	0,01	0,02	0,05	0,1	
0,005	40	45	50	55	47,5
0,01	45	50	55	60	52,5
0,02	50	55	60	65	57,5
0,05	55	60	65	70	62,5
0,1	60	65	70	75	67,5

Влияние содержания заместителей. Влияние содержания заместителей (фенил-3-метил-4-аминопиразолона) на $S_{0,2}$ и $S_{0,1}$ при $pH=6,2$ и $pH=6,5$ в растворе, содержащем 0,05 моль/л бензотриазола. Влияние содержания заместителей в растворе, содержащем 0,05 моль/л бензотриазола, на $S_{0,2}$ и $S_{0,1}$ при $pH=6,2$ и $pH=6,5$ в растворе, содержащем 0,05 моль/л бензотриазола.



Влияние содержания заместителей. Влияние содержания заместителей (фенил-3-метил-4-аминопиразолона) на $S_{0,2}$ и $S_{0,1}$ при $pH=6,2$ и $pH=6,5$ в растворе, содержащем 0,05 моль/л бензотриазола. Влияние содержания заместителей в растворе, содержащем 0,05 моль/л бензотриазола, на $S_{0,2}$ и $S_{0,1}$ при $pH=6,2$ и $pH=6,5$ в растворе, содержащем 0,05 моль/л бензотриазола.

в течение 1—4 мин. При больших временах проявления (8—12 мин.) $S_{0,2}$ увеличивается в 1,5 раза без изменения D_0 , но при этом возрастает и γ . При применении аналогичной более светочувствительной пленки ($S_{0,2}=65$ ед.) оказалось, что эффект активации растворами полиокса резко снижается.

5. Влияние антиокислителей. Аминопиразолоновые проявители в результате окисления проявляющего вещества быстро изменяются при хранении. Нами изучено влияние сульфита натрия и аскорбиновой кислоты на сохранность проявителей с хлоргидратом 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона (5).

В проявителях, содержащих до 0,04 М сульфита натрия, сразу же после приготовления раствора наблюдается выпадение окрашенных продуктов окисления аминопиразолона, при этом изображение получается окрашенным; через сутки такие растворы практически не проявляют. При концентрации сульфита натрия 0,2 М окраска изображения исчезает и фотографические свойства проявителя практически не изменяются в течение 2 суток. Дальнейшее увеличение $C_{Na_2SO_3}$ до 2 М не оказывает заметного влияния на сохранность раствора. При добавлении в аминопиразолоновый проявитель, содержащий в буферном растворе 0,2 М сульфита натрия, аскорбиновой кислоты (от 0,03 до 0,1 М при $pH=6,2 \div 6,5$) стабильность проявителя увеличивается в 2—3 раза.

Таким образом, хлоргидрат 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона (5) целесообразно применять в концентрации 0,05 М при $pH=6 \div 7,5$ обязательно в присутствии сульфита натрия. При более высоких pH для снятия вуали в проявителях с этим веществом должен вводиться бромистый калий или бензотриазол, а при проявлении сравнительно малочувствительных фотоматериалов целесообразно применение полиокса-100. Сохранность аминопиразолоновых проявителей может быть повышена в 2—3 раза введением аскорбиновой кислоты.

Выводы

1. Исследованы проявляющие свойства ряда 3-алкил-4-аминопиразолонов (5) в водно-сульфитных растворах. Выяснено влияние характера заместителей в пиразолоновом ядре на проявляющие свойства этих соединений.
2. Установлено, что 1-фенил- и 1-хлорфенил-3-метил-4-аминопиразолоны (5) по избирательной способности превосходят анилин, не уступая ему в скорости проявления.
3. Изучено влияние различных факторов — pH раствора, концентрации проявляющего вещества, содержания антиокислителей, активизирующих и антиокислительных добавок — на свойства проявителей с 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолоном (5), и определены оптимальные условия его работы.

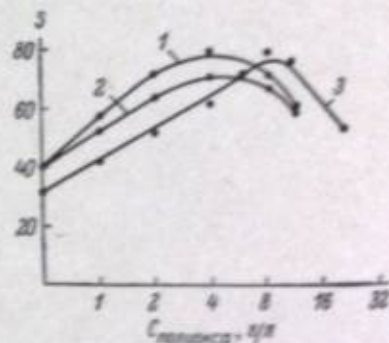


Рис. 6. Влияние содержания полиоксов двух типов в проявителях с 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолоном (5) на светочувствительность $S_{0,2}$.

1 — проявитель с полиоксом-100; 2 — проявитель с полиоксом-20; 3 — предварительная обработка в растворе полиокса-100. Для $C_{полиокса} = 1$ значение $S_{0,2}$ внесено условно в нулевой точке логарифмической шкалы.

ЛИТЕРАТУРА

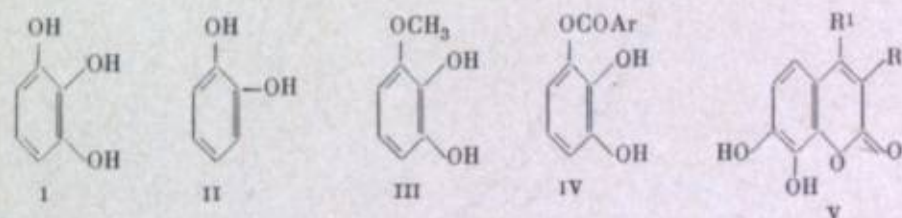
- [1] I. G. Farbenind, Akt. Ges., Франц. пат. 807002, 1936.
 [2] W. Peiz, O. Wahl, Agfa Akt. Ges. Photogr., Пат. ФРГ 1047618.
 [3] L. Burgardt, W. Peiz, O. Wahl, Agfa Akt. Ges. Photogr., Пат. ФРГ 1002627 и 1041357.
 [4] H. Sassman, Wissensch. Photographie. Intern. Konf. Köln, 1956, Darmstadt, 1958, 437.
 [5] L. Burgardt, W. Peiz, Mitt. Forschungslab. Agfa Leverkusen, 1958, 2, 176.
 [6] Е. Виноградова. Методы определения концентрации водородных ионов. Изд. МГУ, 1956.
 [7] В. И. Шеберстов. Химия проявителей и проявления. Госкиноиздат, 1941.

Д. Б. ШАМИЛЬСКАЯ, М. С. ХАЙКИН, В. И. ШЕБЕРСТОВ,
 Г. В. ДЕРСТУГАНОВ, А. С. ФАХРУТДИНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЯЮЩИХ СВОЙСТВ
 ПРОИЗВОДНЫХ 7,8-ДИОКСИКУМАРИНА

Первым органическим проявляющим веществом был пирогаллол (I), предложенный в 1850 г. Арчером и в 1851 г. Ренью и Либихом для проявления мокрых коллоидных слоев [1, 2]. Проявляющие свойства пирокатехина (II) обнаружены несколько позже Эдером и Тотом [3]. В последние годы в связи с интенсивным развитием таких специальных фотографических процессов, как гидротипный метод печати цветных фильмов, диффузионное проявление и другие, эти вещества и их производные вновь стали привлекать внимание различных авторов [4—6].

Интересные результаты были получены при исследовании производных пирогаллола с одной замещенной оксигруппой. Так, например, оказалось, что метилэтер пирогаллола (III) обладает более высокой активностью, чем пирокатехин и пирогаллол; при этом он более устойчив в растворах, чем пирогаллол, и не окрашивает эмульсионные слои [7—9]. *O*-моноарилпирогаллолы (IV) превосходят пирогаллол по сохранимости в щелочных растворах [10].



Следовало ожидать, что циклизация одной из оксигрупп пирогаллола также могла бы привести к получению эффективных проявляющих веществ. В этой связи нами были предприняты синтез и фотографическое изучение кислородсодержащих гетероциклических соединений, производных пирогаллола и пирокатехина — 7,8-диоксикумаринов (дафиеинов) (V). Эти вещества синтезировались взаимодействием пирогаллола с β-кетозфирами в присутствии кислых катализаторов. Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества с четкой температурой разложения выше 200° С, растворимые в спирте и водно-щелочных растворах [11].

Фотографическое исследование дафиеинов проводилось в сравнении с пирогаллолом и пирокатехином путем проявления образцов пленки Кинонегатив-АМ, экспонированной в сенситометре ФСП-41 с последую-

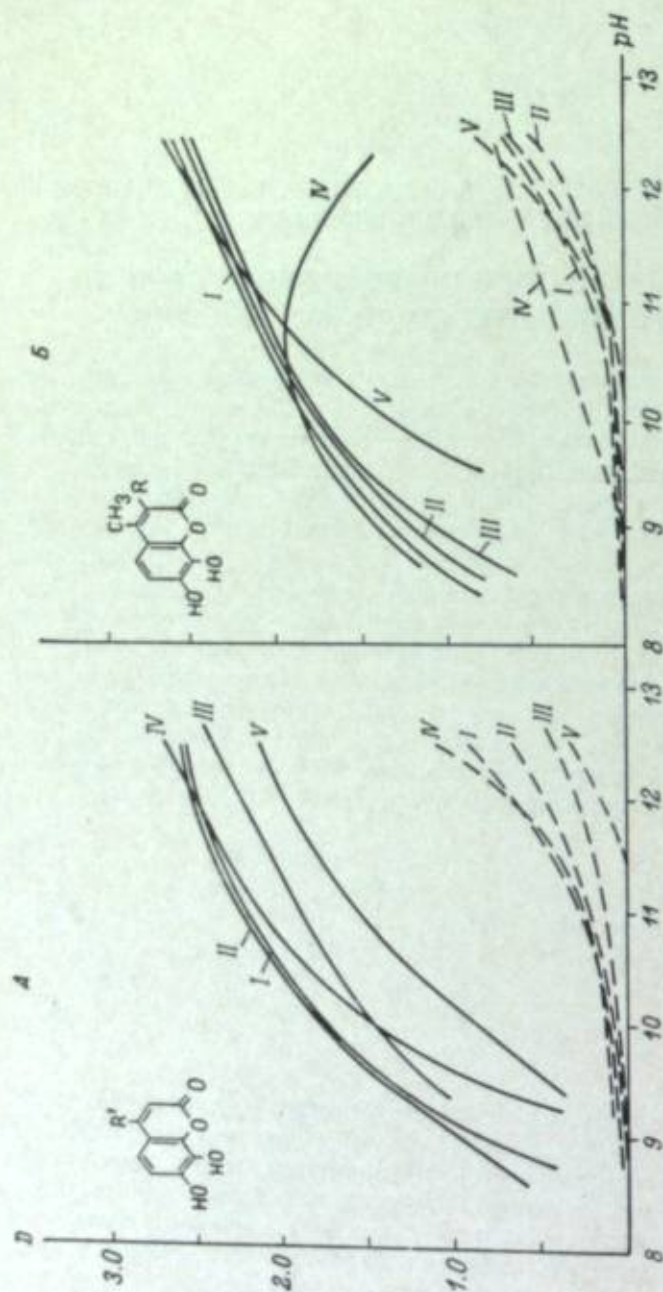


Рис. 1. Изменение плотности почернения (сплошные кривые) и вуали (пунктирные) для ряда производных дафнетина в зависимости от pH растворов ($t_{\text{пр}}=24$ мин.).

А: I — R'-H, II — R'-CH₃, III — R'-NH₂, IV — R'-C₂H₅, V — R'-CH₂COOH; Б: I — R-H, II — R-CH₃, III — R-CH₂COOH, IV — пирогаллол, V — пирокатехин.

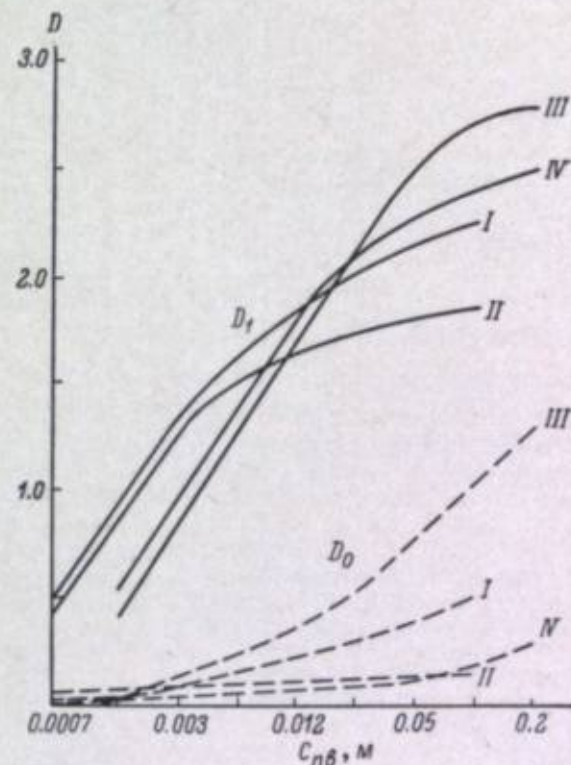


Рис. 2. Влияние концентрации дафнетина (I) и 4-метилдафнетина (II) в проявителях на фотографические параметры D и D_0 пленки Кионегатив-AM в сравнении с пирогаллолом (III) и пирокатехином (IV) ($t_{\text{пр}}=16$ мин.).

щим измерением оптической плотности полей сенситограмм на денситометре ДФЗ-10.

В большинстве опытов применялись проявляющие растворы с концентрацией проявляющего вещества ($C_{\text{пр}}$) 0.0125 М и сульфата натрия 0.2 М, при этом использовался глициново-щелочной буфер [12].

Для выявления наиболее эффективных проявляющих веществ изучаемой группы соединений и установления связи между строением и проявляющими свойствами дафнетинов изучалась кинетика проявления при постоянном pH. Влияние других факторов, а именно pH раствора, концентрации проявляющего вещества, содержания антивуалирующих, активирующих и антиокислительных добавок на свойства дафнетиновых проявителей изучалось более подробно на примере некоторых производных.

Производные дафнетина начинают проявлять при $\text{pH}=8.5 \div 9.0$, причем характер изменения оптической плотности от pH аналогичен наблюдаемому для пирокатехина (рис. 1). До $\text{pH}=11.0$ наблюдается быстрое нарастание плотности почернения, которое в дальнейшем замедляется. В то же время в случае пирогаллола начиная с $\text{pH}=10.5$ наблюдается сильное замедление роста плотности, что, по-видимому, связано со все возрастающим при увеличении pH окислением пирогаллола (рис. 1).

Проявляющая способность дафнетинов значительно зависит от концентрации проявляющего вещества. При этом кривые $D=f(C_{\text{пр}})$ для дафнетина и 4-метилдафнетина при малых концентрациях (меньше 0.0065 М) лежат выше, чем для пирогаллола и пирокатехина (рис. 2).

В проявителях с дафнетином (V; R, R¹—H) достигается тот же уровень светочувствительности, что и в пирокатехиновом проявителе, но при большей плотности вуали. Однако, как видно из табл. 1, некоторые производные дафнетина позволяют получать более высокие значения светочувствительности ($S_{0.2}$), чем пирокатехин и пирогаллол, при меньшей вуали.

Фотографические свойства дафнетинов зависят от характера заместителей R и R¹ в пириновом кольце. С введением в 3- и 4-положения алкильных групп оптические плотности изменяются мало, но значительно понижается плотность вуали и возрастают светочувствительность и избирательность проявления. Меньшее влияние на фотографические свойства дафнетина оказывают окси- и аминогруппы в 4-положении, что,

Таблица 1

Результаты испытаний пленки Кинонегатив-АМ в проявителях с производными дафнетина (формула V) при pH=11

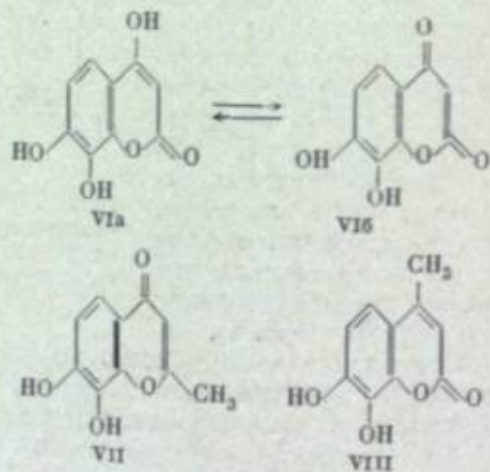
R' при R-H	Фотографические параметры при $\gamma = 0,65$			Степень избирательного действия U	R при R'-CH ₃	Фотографические параметры при $\gamma = 0,65$			Степень избирательного действия U
	t _{пр.} , мин.	S _{0,2}	D ₀			t _{пр.} , мин.	S _{0,2}	D ₀	
H	14	65	0,30	90	H	12	100	0,08	310
CH ₃	12	100	0,08	310	CH ₃	12	95	0,1	250
C ₂ H ₅	12	100	0,10	240	C ₂ H ₅	13	95	0,2	190
n-C ₃ H ₇	12	100	0,10	220	n-C ₃ H ₇	11	100	0,22	120
n-C ₄ H ₉	12	100	0,13	140	n-C ₄ H ₉	13	100	0,25	110
изо-C ₄ H ₉	14	100	0,11	180	изо-C ₄ H ₉	12	85	0,15	130
OH	18	55	0,09	—	Cl	16	120	0,32	50
NH ₂	12	80	0,19	120	CH ₂ C ₆ H ₅	24	95	0,57	70
CH ₂ Cl	16	75	0,28	60	CH ₂ COOC ₂ H ₅	14	90	0,08	300
CH ₂ COOH	20	95	0,13	160	Пирокатехин	9	70	0,11	250
CH ₂ COOCH ₃	22	55	0,28	90	Пирогаллол	18	40	0,58	40
COOCH ₃	24	32	0,23	90	Метол	6	65	0,14	166
C ₆ H ₅	12	80	0,18	140	Соединение VII	40	70	0,24	90
C ₄ H ₉ O (α-фурил)	10	90	0,27	50					

вероятно, связано с частичным смещением таутомерного равновесия 4-окси(VIa) и —аминодафнетина в сторону 2,7,8-триоксихромона (VIб) или его производного, на что указывает также сходство УФ спектров соединений VI и VII. Интересно, что 2-метил-7,8-диоксихромон (2-метил-7,8-диокси-γ-бензопирон) (VII) проявляет медленнее и менее избирательно, чем изомерный 4-метилдафнетин (4-метил-7,8-диокси-α-бензопирон) (VIII).

Таблица 2

Изменение фотографических свойств пленки Кинонегатив-АМ при ее проявлении в проявляющем растворе с дафнетином (с сульфитом и щелочью) при разных концентрациях бромистого калия

Фотографические параметры при t _{пр.} =3 мин.	Концентрация бромистого калия, г/л			
	0	0,5	1	2
D _{0,2}	2,15	1,95	2,00	1,95
S _{0,2}	90	115	150	140
γ	0,75	0,7	0,8	0,75
D ₀	0,37	0,23	0,16	0,09
U	85	160	230	320



У производных дафнетина наблюдается понижение скорости проявления с увеличением электроотрицательности заместителей в 3- и 4-положении пиранового кольца в ряду R': CH₃, CH₂Cl, CH₂COOH, CH₂COOCH₃, COOCH₃ при R-H и в ряду R: CH₃, CH₂COOC₂H₅ при R'-CH₃. 3-бензил-4-метилдафнетин проявляет медленнее 4-метил- и 3,4-диметилдафнетина, что, вероятно, связано с увеличением размера молекулы. При проявлении растворами 4-фенил- и 4-α-фурилдафнетина продукты окисления веществ окрашивают эмульсионный слой.

Введение до 2 г/л бромистого калия в проявители с дафнетином приводит к понижению плотности вуали и повышению светочувствительности (табл. 2).

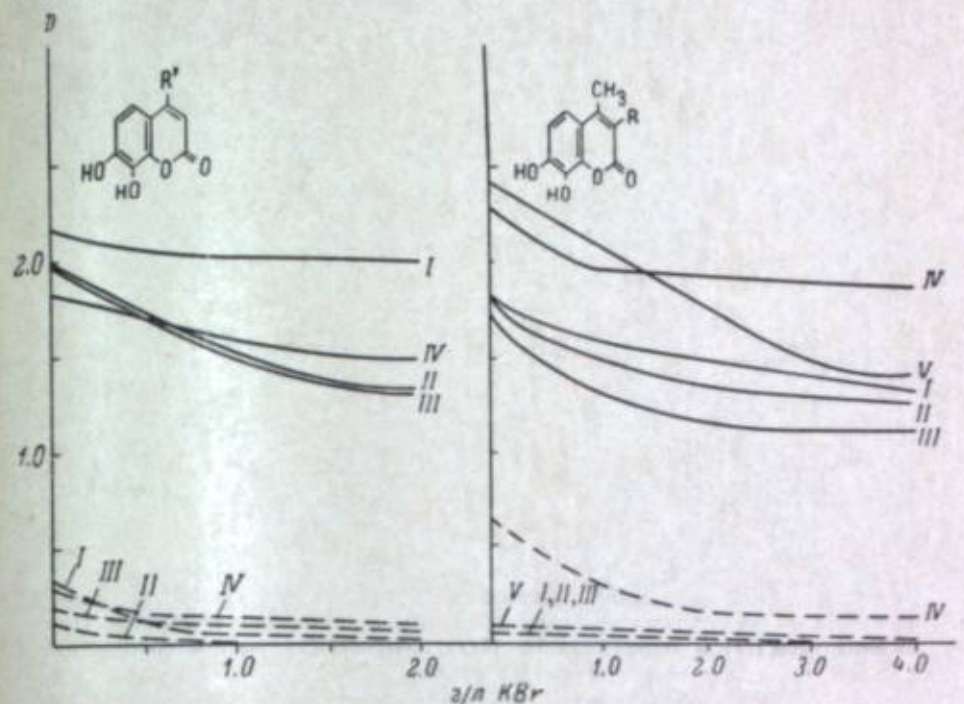


Рис. 3. Изменение оптической плотности почернения (сплошные кривые) и вуали (пунктирные) для ряда производных дафнетина в зависимости от концентрации бромистого калия при t_{пр.}=24 мин.
Слева: I - R'-H, II - R'-CH₃, III - R'-NH₂, IV - R'-C₆H₅; справа: I - R-H, II - R-CH₃, III - R-CH₂COOC₂H₅, IV - пирогаллол, V - пирокатехин.

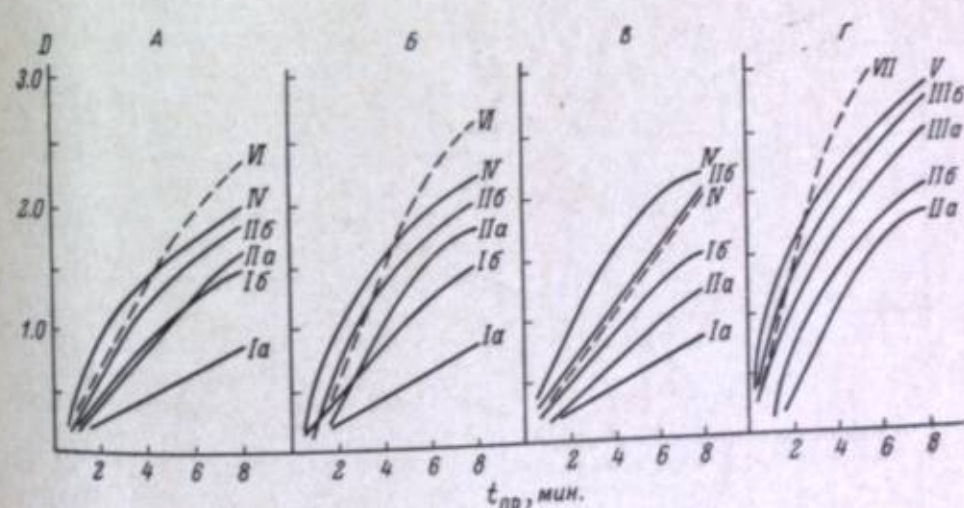


Рис. 4. Изменение оптической плотности почернения при введении 4-метилдафнетина в проявители с пирокатехином (А), гидрохиноном (Б) и пирогаллолом (В) в сравнении с метолгидрохиноновым проявителем (Г) при pH=11,2.
I - 4-метилдафнетин; II - полифенол; III - метол; IV - Ia + IIa; V - IIa + IIIa; VI - Ia + IIa, IIa; VII - IIa + IIIa. α - C_{0,2} = 0,0125 M; б - C_{0,2} = 0,025 M.

Характер изменения кривых $D=f(C_{\text{KBr}})$ для дафнетина таков же, как и для пирогаллола. У обоих соединений в отличие от пирокатехина

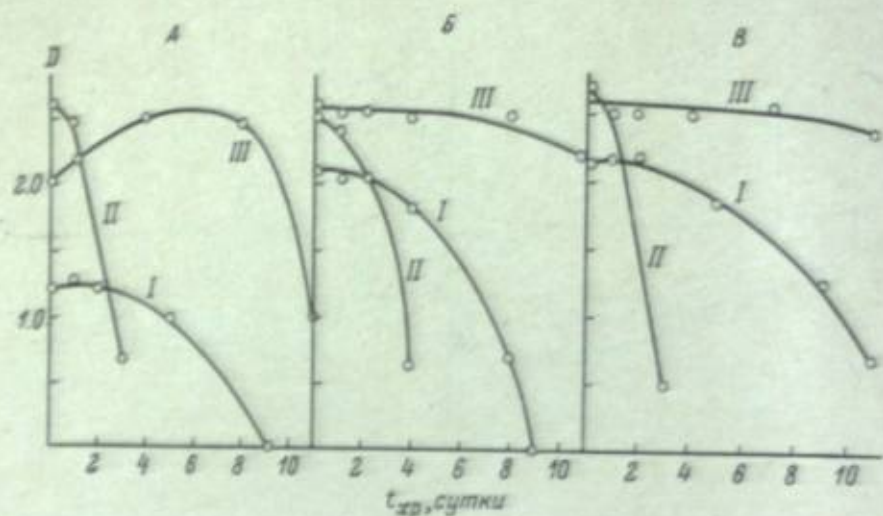


Рис. 5. Изменение оптической плотности почернения при $t_{\text{пр}}=24$ мин. в зависимости от длительности хранения проявителей с 4-метилдафнетином (I), пирогаллолом (II) и пирокатехином (III), содержащих разное количество сульфата натрия.

A — 0; B — 25 г/л; B — 100 г/л.

снижение плотности почернения с увеличением концентрации бромистого калия происходит медленно. Производные дафнетина значительно менее устойчивы к воздействию бромда (рис. 3). Влияние бензотриазола на свойства дафнетинов аналогичное.

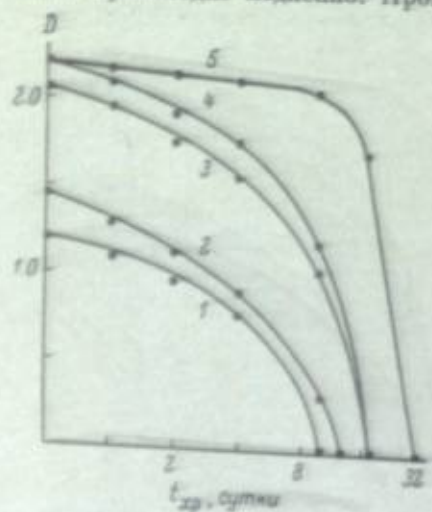


Рис. 6. Изменение оптической плотности почернения при $t_{\text{пр}}=24$ мин. в зависимости от длительности хранения проявителей с 4-метилдафнетином, содержащих разное количество аскорбиновой кислоты.

1 — 0 г/л; 2 — 1 г/л; 3 — 5 г/л; 4 — 10 г/л; 4 — 20 г/л.

и сравнения не только с пирогаллолом и пирокатехином, но и с мето-

Производные дафнетина могут применяться в проявителях совместно с пирокатехином, гидрохиноном и пирогаллолом, давая суперрадиативный эффект, который, однако, меньше, чем для совместного действия метола и гидрохинона (рис. 4).

Проявители с производными дафнетина в процессе хранения изменяют фотографические свойства сильнее, чем пирокатехиновые, но менее, чем пирогаллоловые. Наличие сульфата натрия практически не влияет на сохранность проявителей, а введение аскорбиновой кислоты значительно ее улучшает (рис. 5, 6).

Из исследованных веществ наибольший интерес представляют дафнетин, 4-метилдафнетин и 3,4-диметилдафнетин. С этими веществами удается получать более высокие значения светочувствительности $S_{0.2}$

Выводы

1. Синтезирован ряд производных 7,8-диоксикумарина (дафнетина) и исследованы их проявляющие свойства; определены оптимальные значения pH, скорость проявления и степень избирательного действия, изучено влияние бромистого калия, бензотриазола и др.

2. Высказаны соображения о связи фотографических свойств кислородсодержащих гетероциклических соединений с характером заместителей в гетероциклическом ядре.

3. Установлено, что применение проявителей с дафнетином и некоторыми его производными позволяет достичь несколько более высоких значений светочувствительности в сравнении с известными проявляющими веществами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Archer, Manual Collod. Photogr. Proc., London, 1852, 32.
- [2] J. M. Eder, Ausführl. Handbuch Photogr., 1923, 4, 1, 454.
- [3] J. Eder, H. Toth, Photogr. Korr., 1880, 17, 191.
- [4] J. Salminen, J. Van-Allen, E. Jackel (Kodak), Пат. США 2751295; реф.: Chem. Abstr., 1957, 51, 920.
- [5] H. Haydn, A. König, E. Weyde (Agfa), Франц. пат. 1172609; реф.: Chem. Zbl., 1961, 1437.
- [6] A. Tall, J. Phot. Sci., 1963, 1.
- [7] H. Schultes, Angew. Chem., 1937, 50, 84.
- [8] C. Emmertan, Phot. Ind., 1938, 36, 1085.
- [9] К. И. Мархилевич, В. И. Шеберстов, в сб.: Современное развитие фотографических процессов, гл. 1, изд. «Искусство», М., 1960.
- [10] М. С. Хайкин, Е. Ф. Руль, Л. Г. Федорина, Г. В. Дерстуганов, В. А. Кухтин, Авт. свид. СССР 162422; Бюлл. изобр., 1964, № 9.
- [11] М. С. Хайкин, Л. Г. Федорина, А. С. Фахрутдинов, В. А. Кухтин, Ж. орг. химии, 1965, 1, 356.
- [12] Е. Мисловицер, Определение концентрации водородных ионов. Изд. 2. Госхимтехиздат, Л., 1932, 331—335.
- [13] Т. Джеймс, Дж. Хиггинс. Основы теории фотографического процесса. ИЛ, М., 1954.
- [14] М. С. Хайкин, Д. Б. Шамильская, В. А. Кухтин, Г. В. Дерстуганов, А. С. Фахрутдинов, Авт. свид. СССР 150009; Бюлл. изобр., 1962, № 17.

Ц. С. АРНОЛЬД, Р. Б. ЖУРИН, В. Н. ИВИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ 1-*n*-АМИНОФЕНИЛ-3-АМИНОПИРАЗОЛИНА ПРИ ПРОЯВЛЕНИИ ЦВЕТНЫХ НЕГАТИВНЫХ ПЛЕНОК

Введение

В целях изыскания возможности повышения светочувствительности цветных негативных пленок при одновременном упрощении процесса их обработки за счет исключения из него стадии допроявления нами исследовалось активирующее действие 1-*n*-аминофенил-3-аминопиразолина, получившего название АП-3 (активатор проявления-3), на проявление пленок ЛН-5 и ДС-5.

Повышение активности данного проявляющего вещества в присутствии какого-либо другого проявляющего вещества давно известно в практике фотографии для сочетания гидрохинона с метолом. Явление это носит название суперрадикативности проявления, и сущность его обычно характеризуют следующим образом: скорость процесса, достигаемая при проявлении в смеси двух проявляющих веществ, больше суммы скоростей проявления, достигаемых при использовании этих веществ порознь.

С 1952 г. получила распространение активация гидрохинона фенидоном (1-фенил-3-пиразолидоном), а в 1958 г. было опубликовано предложение Валя, Мерша и Пюшеля по применению 1-*n*-аминофенил-3-аминопиразолинов как в качестве самостоятельных черно-белых и цветных проявляющих веществ, так и для активации гидрохинона при черно-белом проявлении и цветных проявляющих веществ при цветном проявлении [1].

По активирующему действию аминопипразолинов нам известны лишь две работы — Эггерса [2] и Ульриха и Шюлера [3], посвященные черно-белому проявлению в смесях с гидрохиноном.

Вопросу активации цветного проявления путем введения в цветной проявитель различных проявляющих веществ посвящено небольшое число работ. В них приводятся некоторые данные по влиянию на цветное проявление параоксифенилглицина [4], парафенилендиамина, полиэтиленоксида и фенидона [5]. Большое исследование Мэсона [6] посвящено активирующему действию целого ряда черно-белых проявляющих веществ, в том числе и фенидона, на цветное проявление *n*-фенилендиаминном.

Мы исследовали активирующее действие 1-(*n*-аминофенил)-3-аминопиразолина (АП-3) на проявление цветных негативных пленок ДС-5 и ЛН-5. Данные по сопоставлению этого влияния с аналогичным влиянием метода и фенидона приводятся в сообщении [7].

Методика эксперимента

Проявление проводилось как в обычном цветном проявителе, так и при введении в него АП-3. В проявитель с рН=10,65 состава: диэтил-*n*-фенилендиамин — 2,3 г/л, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — 2,0 г/л, сульфит натрия безводный — 2,0 г/л, гидросиламин-сульфат — 1,2 г/л, поташ — 60 г/л и бромистый калий — 2,0 г/л, вводился активатор в концентрации 0,1 г/л, установленной в качестве оптимальной предварительными опытами.

Сенситограммы, экспонированные в сенситометре ЦС-2, обрабатывались в следующих условиях.

Проявление	5÷8 мин., +20° С
Допроявление (0,2%-й раствор метабисульфита натрия)	5 мин., +20° С
Фиксирование (слабокислый фиксаж с метабисульфитом натрия, рН=6,6)	5 мин., +20° С
Отбеливание (раствор феррицианида с бромистым калием и однозамещенным фосфатом калия, рН=5,0)	4 мин., +20° С
Промывка в проточной воде	15 мин., +12° С

Часть сенситограмм непосредственно после проявителя погружалась в фиксаж, минуя допроявляющий раствор.

По данным измерения денситометром ЦД-7 оптических плотностей D проявленных сенситограмм строились характеристические и кинетические кривые. Кроме того, по кривым зависимости $D, t_{пр}$, где $t_{пр}$ — продолжительность проявления, вычислялись относительные средние скорости роста оптических плотностей изображения, отвечающих различным экспозициям, $v = \frac{\Delta D}{\Delta t_{пр}}$.

Выбору критерия оценки степени суперрадикативности, обеспечиваемой исследуемым соединением, или его активирующего действия предшествовал анализ существующей в этой области терминологии.

Как правило, в качестве критерия активности или проявляющей способности проявляющего вещества выбирают даваемую им скорость проявления фотографического слоя, обычно оцениваемую по величине, обратной продолжительности проявления, необходимой для достижения заданного значения оптической плотности изображения D или коэффициента контрастности γ .

Можно показать, что оценка активности проявляющего вещества по скорости проявления, определяемой по какому-либо одному из указанных критериев, не дает однозначных результатов, если речь идет о фотографическом изображении в целом. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что выводы о степени активности двух сопоставляемых проявляющих веществ или проявляющих систем в целом могут быть прямо противоположными в зависимости от выбора критерия оценки скорости проявления.

Так, при оценке скорости проявления по γ проявляющий раствор № 1 оказывается активнее, чем проявляющий раствор № 2, при оценке же по D_{H_1} — наоборот, а по D_{H_2} — их активность одинакова.

Из этого примера и из определения сущности суперрадикативности следует, что оценка степени суперрадикативности системы будет такой же неопределенной, как и оценка активности проявляющего вещества по скорости проявления. Поэтому мы сочли правильным не пользоваться терминами «суперрадикативное действие» и «степень суперрадикативности», а ввести другой, более четкий термин, назвав его степенью активности A или активирующего действия и обозначив буквой A .

Для того чтобы представление об активности данного проявляющего вещества было более определенным, необходимо учитывать одновременно по крайней мере два из указанных выше критериев. Поскольку практическое использование светочувствительных материалов связано с вполне определенным значением их коэффициента контрастности γ , следует

Таблица 1

Сопоставление скорости проявления в двух различных проявляющих растворах

Проявляющий раствор	Продолжительность проявления, мин.	γ	Критерии оценки	
			D	
			H_1	H_2
№ 1	4.0	0.8	1.3	2.0
№ 2	4.0	0.6	1.6	2.0

определенных значениях γ , а степень активации (A) будет выражаться отношением светочувствительности, достигаемой в результате активации

(S_A), к светочувствительности, достигаемой без активации (S_0): $A = \frac{S_A}{S_0}$.

При этом, поскольку цветные пленки состоят из трех слоев, не всегда идеально сбалансированных по контрасту, за величину коэффициента контрастности γ было принято среднее арифметическое значение коэффициентов контрастности среднего и нижнего слоев пленки.

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты опытов показаны на рис. 1 и 2 и в табл. 2 и 3. Они сводятся к следующему. Введение АП-3 в проявляющий раствор при одновременном исключении стадии допроявления из процесса обработки пленок ЛН-5 и ДС-5 приводит к повышению уровня их светочувствительности и к изменению соотношения скоростей проявления отдельных слоев этих пленок.

Стадия допроявления при введении АП-3 в проявитель становится не только бесполезной, но даже вредной, так как для проявителя с АП-3 при наличии стадии допроявления светочувствительность пленки оказывается меньшей, чем при исключении этой стадии из процесса обработки.

Сопоставление степени повышения светочувствительности за счет допроявления $B = \frac{S_{допр}}{S_0}$ и за счет активирующего действия АП-3 (A),

выражаемое отношением $\frac{A}{B}$, показывает, что активатор полностью компенсирует отсутствие стадии допроявления для светочувствительности, оцениваемой по критерию $S_{D_{\gamma+0.1}}$, т. е. по экспозиции, близкой к пороговой, и не дает достаточного эффекта для светочувствительности по критерию $S_{D_{\gamma+0.85}}$.

Укажем, что рН=10.65 применявшегося здесь проявляющего раствора не является оптимальным для работы АП-3. Как показали дальнейшие опыты, при рН=10.2 ÷ 10.4 активирующее действие АП-3 оказывается достаточно эффективным для величин светочувствительности по обоим критериям, причем величина A для обеих пленок оказывается приблизи-

Таблица 2

Степень повышения светочувствительности пленки ЛН-5

γ	Активация аминопиразолином, $A = \frac{S_A}{S_0}$			Допроявление без АП-3, $B = \frac{S_{допр}}{S_0}$			$\frac{A}{B} = \frac{S_A}{S_{допр}}$		
	без допроявления	с допроявлением		без допроявления	с допроявлением		без допроявления	с допроявлением	

с | а | к | с | а | к | с | а | к | с | а | к

По критерию $S_{D_{\gamma+0.1}}$

0.55	3.0	4.2	5.8	—	—	—	2.0	4.5	5.0	1.5	0.9	1.2
0.60	2.6	3.3	4.8	—	—	—	1.6	3.3	4.0	1.7	1.0	1.2
0.65	2.4	3.1	4.4	—	—	—	1.4	2.8	3.4	1.7	1.1	1.3
0.70	2.4	3.3	5.7	1.4	1.0	1.5	1.3	2.4	3.3	1.8	1.4	1.8

По критерию $S_{D_{\gamma+0.85}}$

0.55	6.8	3.5	2.0	—	—	—	1.8	3.5	10	3.8	1.0	0.2
0.60	5.1	3.0	2.2	—	—	—	1.5	2.8	7.2	3.4	1.0	0.3
0.65	4.4	3.0	2.5	—	—	—	1.4	2.8	4.8	3.1	1.0	0.5
0.70	4.8	3.2	7.0	2.2	1.1	1.7	1.5	2.1	3.7	3.2	1.2	1.9

Примечание. с — синечувствительный, а — зеленочувствительный, к — красочувствительный слой.

тельно вдвое большей величины B . При этом для пленки ДС-5 характерна как большая степень активации A , так и большее повышение светочувствительности за счет допроявления B , чем для пленки ЛН-5 (табл. 3). Последнее наблюдалось ранее для других образцов пленок ЛН-5 и ДС-5.

Таблица 3

Сопоставление степени повышения светочувствительности ($S_{D_{\gamma+0.1}}$ и $S_{D_{\gamma+0.85}}$) пленок ЛН-5 и ДС-5 допроявлением и активирующим действием АП-3

γ	Пленка	$A = \frac{S_A}{S_0}$			$B = \frac{S_{допр}}{S_0}$			$\frac{A}{B} = \frac{S_A}{S_{допр}}$		
		с	а	к	с	а	к	с	а	к

$S_{D_{\gamma+0.1}}$

0.60	ЛН-5	2.6	3.3	4.8	1.6	3.3	4.0	1.7	1.0	1.2
0.62	ДС-5	7.7	15	9.1	3.8	10	5.7	2.0	1.5	1.6

$S_{D_{\gamma+0.85}}$

0.60	ЛН-5	5.1	3.0	2.2	1.5	2.8	7.2	3.4	1.0	0.3
0.62	ДС-5	59	25	5.0	9.0	16	6.0	6.5	1.6	0.8

Несколько различно для этих пленок также влияние АП-3 на скорость их проявления (рис. 1, 2). В присутствии АП-3 существенно ускоряется проявление верхнего слоя обеих пленок и замедляется проявление их среднего слоя, причем в большей степени у ДС-5. Проявление нижнего слоя ДС-5 также тормозится, тогда как проявление нижнего слоя ЛН-5 проходит несколько быстрее, чем без АП-3. Поэтому для пленки ДС-5

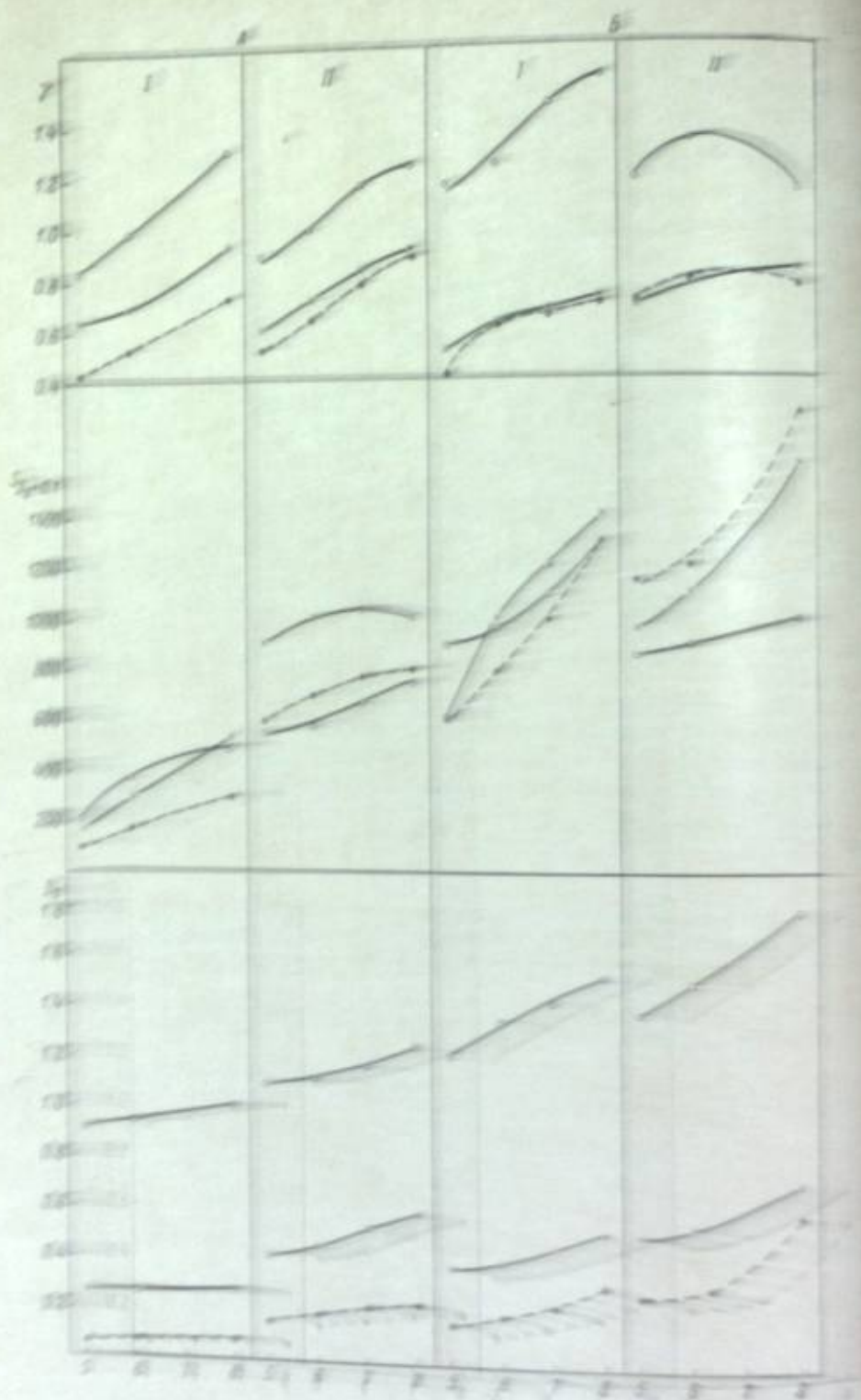


Рис. 1. Влияние индукции АП-3 в пропиточный раствор на развитие личинок ДС-5.

продолжительность пребывания в пропиточном растворе ($t_{пр}$) в присутствии АП-3, необходимая для достижения заданного значения $\gamma = 0.55 \div 0.70$, значительно (не менее чем в 1.5 раза) больше, чем без АП-3, тогда как для

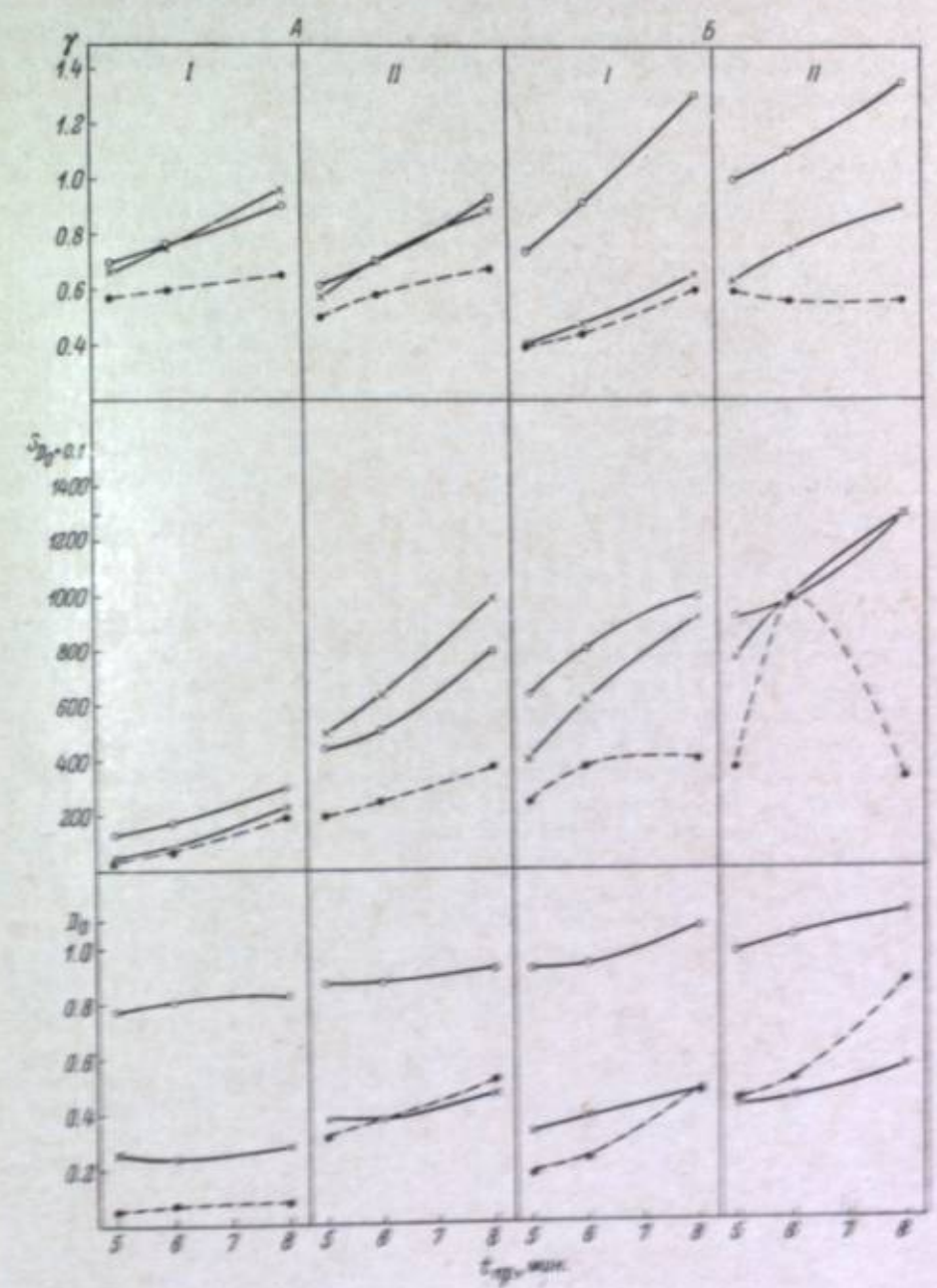


Рис. 2. Влияние индукции АП-3 в пропиточный раствор на развитие личинок ДС-5. Обобщение те же, что и на рис. 1.

ДС-5 эта продолжительность в обоих случаях одинакова. При наличии стадии доформления необходимое значение $t_{пр}$ сокращается в присутствии АП-3 для обеих личинок, но для личинки ДС-5 в несколько большей степени, чем для ДС-5.

Значения γ_{max} среднего и нижнего слоев ЛН-5 снижаются в присутствии АП-3, и ускоряется их достижение в ходе проявления.

Все эти изменения градационных характеристик исследованных пленок связаны с изменением в присутствии АП-3 соотношения доли участия мелких и крупных центров скрытого изображения в формировании видимого изображения в ходе как проявления, так и допроявления, что мы попытаемся показать с помощью данных табл. 4.

Таблица 4

Влияние активатора АП-3 на относительные скорости роста оптических плотностей изображения $v = \frac{\Delta D}{\Delta t_{\text{пр}}}$ при разных H (лк·сек.)

	Без АП-3						С АП-3					
	без допроявления			с допроявлением			без допроявления			с допроявлением		
	с	з	к	с	з	к	с	з	к	с	з	к
v при: $\begin{cases} H_1=1.25 \\ H_2=0.16 \\ H_3=0.02 \end{cases}$	1.75	1.10	0.90	1.55	1.50	0.50	0.50	1.65	1.15	0.15	1.00	1.05
	0.60	0.65	0.20	0.65	0.80	0.80	1.95	1.05	1.10	1.20	0.65	0.85
	0.10	0.05	0.00	0.10	0.10	0.10	0.90	0.60	0.40	0.65	0.30	0.35
$\frac{v_{H_1}}{v_{H_2}} = U$	17.5	22.0	∞	15.5	15.0	5.0	0.56	2.75	2.88	0.23	3.33	3.00

В этой таблице приводятся относительные скорости роста оптических плотностей изображения v на пленке ЛН-5, отвечающие трем различным экспозициям H . Эти скорости, вычисленные для интервала времен проявления от 5 до 6 мин., как правило, выше в присутствии АП-3, особенно для малых значений H , что собственно и выражает активирующее действие АП-3. Отдельные исключения связаны с тем, что в данном интервале проявления с АП-3 величина D , соответствующая данной экспозиции, приближается к своему предельному значению D_{∞} , что сопровождается уменьшением скорости ее роста.

Величина, обозначенная U , характеризует отношение скоростей роста плотностей, отвечающих крайним по величине экспозициям, или, что то же, долю участия крупных и мелких центров скрытого изображения в формировании видимого изображения. Чем больше U , тем меньше доля участия мелких центров скрытого изображения в этом процессе, и наоборот.

Согласно установленным представлениям, процесс образования видимого изображения при допроявлении протекает в несколько иных условиях, чем при проявлении, не только вследствие разбавления и понижения рН проявителя, но и вследствие того, что растворимый бромид в ходе допроявления быстрее удаляется из эмульсионных слоев пленки, чем более прочно адсорбированное ими проявляющее вещество. Ионы брома, адсорбируясь на поверхности эмульсионных микрокристаллов, образуют отрицательно заряженный барьер, препятствующий проникновению активных частиц проявляющего вещества к центру проявления, т. е. к центру скрытого изображения, и тем тормозят его проявление [8]. Так как тормозящее действие ионов брома сказывается тем сильнее, чем меньше центр скрытого изображения, то удаление их при допроявлении приводит к преимущественному нарастанию плотностей на участках слоя, получивших меньшие экспозиции, и допроявление протекает, как правило, без существенного изменения значений γ , полученных при данной продолжительности проявления, результатом чего является повышение светочувствительности при данном значении коэффициента

контрастности γ . Это наблюдалось и в наших опытах при проявлении в отсутствие активатора (рис. 1 и 2). Преимущественное нарастание плотностей, отвечающих малым экспозициям (т. е. возрастание доли участия мелких центров скрытого изображения в формировании видимого изображения) на стадии допроявления по сравнению с проявлением хорошо иллюстрируется уменьшением величины U (табл. 4) за счет допроявления, тем более резким, чем ниже расположен эмульсионный слой пленки.

Для проявителя с АП-3 в отличие от проявителя без АП-3 величина U практически не зависит (в пределах продолжительности проявления, при которых D , отвечающая данной H , не слишком близка к своему предельному значению D_{∞}) ни от глубины расположения эмульсионного слоя, ни от наличия стадии допроявления.

Относительно более низкое значение U для верхнего слоя связано с малым значением v_{H_1} для него, как это указывалось выше. Если в качестве большей экспозиции выбрать H_2 , то значение U для верхнего слоя будет того же порядка, что и для двух других слоев.

Некоторое увеличение значения U за счет допроявления для проявителя с АП-3 показывает, что доля участия мелких центров скрытого изображения в формировании видимого изображения не только не возрастает в этом случае на стадии допроявления, но даже несколько уменьшается, т. е. допроявление здесь является как бы прямым продолжением проявления с обычным возрастанием значений γ , что подтверждается кинетическими кривыми γ , $t_{\text{пр}}$ для среднего и нижнего слоев ЛН-5 и ДС-5 (рис. 1 и 2).

Это означает, что условия формирования видимого фотографического изображения в этих слоях пленок для проявителя с АП-3 на стадиях проявления и допроявления практически одинаковы или почти одинаковы и более благоприятны для проявления мелких центров скрытого изображения, чем для проявителя без АП-3, о чем свидетельствует существенно меньшее значение U для проявителя с АП-3.

Отсюда напрашивается вывод, что здесь уменьшается или вовсе исключается тормозящее действие ионов брома вследствие вытеснения их с поверхности эмульсионных микрокристаллов активатором. Разница в скоростях проявления сильно и слабо экспонированных участков будет определяться лишь размерами центров скрытого изображения, соответствующих данным экспозициям. Дальнейшее действие АП-3 может протекать в соответствии со схемой Мэсона [6], принятой им для объяснения механизма активирующего действия фенидона при цветном проявлении, по аналогии со схемой, предложенной Ли и Джеймсом [9] для черно-белого проявления. Она заключается в том, что активатор, адсорбированный на поверхности эмульсионного кристалла, восстанавливает экспонированное AgHal . Затем образовавшийся в результате этой реакции первичный продукт окисления активатора, остающийся адсорбированным, восстанавливается цветным проявляющим веществом, и, наконец, продукт окисления последнего диффундирует с поверхности кристалла и сочетается с краскообразующей компонентой с образованием красителя. Сама по себе эта схема может объяснить повышение уровня светочувствительности цветных пленок и общее ускорение процесса проявления превращением более мелких центров скрытого фотографического изображения в эффективные центры проявления за счет большей легкости отдачи электрона активатором, чем основным проявляющим веществом.

Однако эта схема не дает возможности объяснить независимость соотношения скоростей проявления крупных и мелких центров скрытого изображения от глубины расположения эмульсионного слоя и наличия стадии допроявления для проявителя с АП-3, ускорение в его присутствии проявления верхнего слоя при замедлении проявления нижележа-

щих слоев пленки, а также разницу в степени активации пленок ЛН-5 и ДС-5.

Представление о конкурентной адсорбции АП-3 с ионами брома позволяет объяснить эти факты, а также высказать предположение, что состояние поверхности эмульсионных микрокристаллов больше благоприятствует адсорбции ионов Br^- в пленке ДС-5, чем в пленке ЛН-5.

Выводы

1. Введение 1-л-аминофенил-3-аминопиразолина в проявляющий раствор дает возможность исключить из процесса обработки цветных негативных пленок ЛН-5 и ДС-5 стадию допроявления при одновременном существенном повышении их светочувствительности и некоторой раабалансировке по контрасту.

2. В присутствии активатора изменяется соотношение скоростей проявления отдельных слоев пленок, что ведет к повышению контрастности желтого изображения обеих пленок относительно пурпурного и голубого изображений; уменьшаются значения γ_{max} среднего и нижнего слоев пленки ЛН-5 и ускоряется их достижение в ходе проявления.

3. Сооставление влияния активатора на обе стадии процесса обработки пленки, где формируется видимое изображение — проявление и допроявление, позволяет высказать предположение о вытеснении активатором 1-л-аминофенил-3-аминопиразолином с поверхности эмульсионных кристаллов адсорбированных ионов Br^- .

В экспериментальной части данного исследования принимала участие Н. Д. Валюченко.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] O. Wahl, R. Mersch, W. Puschel, Angl. pat. 796020, 1958.
- [2] J. Eggers, Wissensch. Photographie Intern. Konf. Köln, 1956, Darmstadt, 1958, 379.
- [3] H. Ulrich, H. Schueler, Photogr. Sci. Engng., 1960, 4, 225.
- [4] Н. И. Кириллов, Н. Е. Кириллова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 39.
- [5] Ст. Шарланджиев, А. Иванова, Изв. на НИКРА (Болгария), 1965, 5, 11.
- [6] E. F. A. Mason, J. Photogr. Sci., 1963, 11, 136.
- [7] Ц. С. Арнольд, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 378.
- [8] T. H. James, J. Phys. Chem., 1939, 43, 701.
- [9] U. E. Lea, T. H. James, Photogr. Sci. Engng., 1962, 6, 32.

В. Л. АБРИТАЛИН, Р. Б. ЖУРИН, Н. И. СИМОНОВА,
В. И. ШЕБЕРСТОВ, Д. Е. ШУЛЬГИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРАДДИТИВНОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИДОНА-3 С ОКСИБЕНЗОЛАМИ, АМИНОФЕНОЛАМИ И ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ ПРИ ЧЕРНО-БЕЛОМ ПРОЯВЛЕНИИ

В СССР и за рубежом проводятся большие работы по синтезу и изучению фотографических свойств различных новых проявляющих веществ, среди которых особое место занимают производные пиразолидона-3 [1—5]. За последние годы в НИКФИ было проведено исследование супер-аддитивного действия 20 производных пиразолидона-3, синтезированных в НИОПИКе и ЛИКИ, отличающихся радикалами в пиразолоновом кольце и в фенильном остатке производного пиразолидона-3 в различных положениях, наличием двух фенильных остатков, а также заменой фенильного остатка на циклогексил [6—8].

В исследованиях супераддитивности проявляющего действия фенидона с гидрохиноном [9—13] супераддитивное действие выражено в виде зависимости плотности проявленного изображения от продолжительности проявления. Нами сделана попытка выразить супераддитивное действие производных пиразолидона-3 с гидрохиноном и рядом других черно-белых проявляющих веществ количественно, исходя из того, что скорость проявления смеси двух проявляющих веществ значительно выше скорости проявления их суммы [14].

Была исследована супераддитивность проявляющего действия фенидона с гидрохиноном, метолом, адуролом, амидолом, пирогаллолом, пирокатехином, глицином, парааминофенолом и парафенилендиаминном, с одной стороны, и фенидона, 1-фенил-4-метилпиразолидона-3 (метилфенидона), 1-фенил-4,4-диметилпиразолидона-3, 1-фенил-5-метилпиразолидона-3, 1-фенил-5,5-диметилпиразолидона-3, 1-(*o*-толил)-пиразолидона-3, 1-(*m*-толил)-пиразолидона-3, 1-(*n*-толил)-пиразолидона-3, 1-(2,4,6-триметилфенил)-пиразолидона-3, 1-(*o*-метоксифенил)-пиразолидона-3, 1-(*n*-метоксифенил)-пиразолидона-3, 1-(*m*-карбоксифенил)-пиразолидона-3, 1-(*n*-карбоксифенил)-пиразолидона-3, 1-(*m*-хлорфенил)-пиразолидона-3, 1-циклогексилпиразолидона-3, 1-циклогексил-4-метилпиразолидона-3, 1,5-дифенилпиразолидона-3, 1-(*n*-сульфофенил)-5-фенилпиразолидона-3, хлорагидрида уксусной кислоты 1,5-дифенилпиразолидона-3, бариевой соли дисульфокислоты 1,5-дифенилпиразолидона-3 с гидрохиноном, с другой стороны.

При исследовании супераддитивности проявляющего действия фенидона с различными черно-белыми проявляющими веществами был использован проявитель следующего состава.

Проявляющее вещество	0.05 М
Сульфит натрия безводный	26 г/л
Натрий углекислый	20 г/л
Калий бромистый	1 г/л

Проявитель с парафенилендиамином составляли без бромистого калия ввиду его чрезвычайной чувствительности к добавлению последнего (сопротивляемость бромиду π_{Br} по Нитцу, для него равна 0.4). Отступлением от приведенной рецептуры являлось и то, что проявитель с амидолом составляли и со щелочью, и без нее, так как амидол относится к проявляющим веществам, обнаруживающим проявляющую способность в отсутствие щелочи. Таким образом, при исследовании общеизвестных проявляющих веществ в смеси с фенидоном составляли «нулевой» проявитель, содержащий 0.05 М испытуемого проявляющего вещества, и четыре проявителя с той же концентрацией проявляющего вещества и возрастающим количеством фенидона: 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8 г/л.

При исследовании суперрадитивности проявляющего действия производных пиразолидона-3 с гидрохиноном их вводили в проявитель Чибисова вместо метола в концентрациях от 0.1 до 2.0 г/л с изменением концентрации КВг в проявителях с производными пиразолидона-3 и метолом в смеси с гидрохиноном от 0 до 50 г/л в зависимости от концентрации вводимых в проявители производных пиразолидона-3. В качестве исходных проявителей были гидрохиноновый проявитель (с 5 г/л гидрохинона) и метолгидрохиноновый Чибисова.

При определении влияния рН проявителя на суперрадитивность проявляющего действия растворов с некоторыми производными пиразолидона-3 и метолом в смеси с гидрохиноном рН изменяли в пределах 5 ÷ 12 подбором соответствующих буферных смесей, состоящих из двухзамещенного фосфорнокислого натрия и лимонной кислоты, едкого натра и борной кислоты и едкого натра и двухзамещенного фосфорнокислого натрия.

Проявление сенситограмм проводилось в термостате с автоматическим покачиванием кюветы при температуре +20° С. При исследовании влияния температуры проявителя на суперрадитивность проявляющего действия температуру проявителя изменяли в пределах 10 ÷ 40° С. Продолжительность проявления изменяли от 10 сек. до 24 час. в зависимости от температуры проявителя, его рН и концентраций производного пиразолидона-3 и КВг в проявителе.

Работа проводилась на высокочувствительной высококонтрастной изопанхроматической пленке. Экспонированные в сенситометре ФСР-4 сенситограммы после проявления в том или ином проявителе фиксировали в кислом фиксаже 10 мин., промывали в проточной воде 20 мин. и сушили в естественных условиях при комнатной температуре без обдува воздухом. Измерения сенситограмм проводили на фотоэлектрическом денситометре ДФЗ-10.

В работе сделана попытка характеризовать количественно суперрадитивность проявляющего действия производных пиразолидона-3 при черно-белом проявлении и сравнить их по суперрадитивности между собой и с метолом.

Суперрадитивность проявляющего действия была выражена в виде зависимости $D = f(\lg t_{sp})$, где D соответствовало экспозиции 0.11 лк · сек. (средняя часть характеристической кривой). Из этих кривых определяли эффект суперрадитивности проявляющего действия С.А. Последний выражался отношением продолжительности проявления (t_{sp}), необходимой для достижения определенной суммарной плотности почернения, для производного пиразолидона-3 и гидрохинона при разделном проявлении к продолжительности проявления (t_{sp}'), необходимой для

достижения той же плотности почернения, для смеси производного пиразолидона-3 и гидрохинона в одном растворе:

$$CA = \left(\frac{t'_{sp}}{t_{sp}} \right)_{D=const}$$

Если взять отношения продолжительностей проявления для ряда плотностей, то можно установить графически изменение величин СА от изменения плотности изображения. Значения СА были определены для плотностей 0.4, 0.7, 1.0 и 1.4. Эти величины лежат в диапазоне плотностей, наиболее часто встречающихся в кинематографии и аэрофотографии. При определении влияния концентрации проявляющих веществ и КВг, рН, температуры и сохраняемости проявляющего раствора на изменение СА данные приводились для $D=1.0$.

Ниже приведены результаты исследования суперрадитивности проявляющего действия производных пиразолидона-3 при черно-белом проявлении в зависимости от ряда факторов. Результаты излагаются в кратком виде для производных пиразолидона-3, показавших наиболее интересные результаты.

На рис. 1 приведены кривые изменения суперрадитивного действия ($\lg CA$) в зависимости от плотности проявленного изображения (D) для фенидона с различными черно-белыми проявляющими веществами. Из этих кривых видно, что фенидон с амидолом и метолом дает величину суперрадитивного действия СА, меньшую единицы. С парааминофенолом и парафенилендиамином при плотностях изображения порядка 0.4 величина СА несколько выше единицы, а с увеличением плотности она резко падает. Наибольшая величина СА у фенидона наблюдается с гидрохиноном и наименьшая — с адуролом. Характер изменения величины $\lg CA$ у адурола и пирагаллола, с одной стороны, и у глицина и пирокатехина, с другой, в зависимости от плотности проявленного изображения примерно одинаков с некоторым преимуществом в величине $\lg CA$ у глицина и пирагаллола. Глицин с фенидоном по абсолютному значению величины СА уступает гидрохинону и превосходит все остальные проявляющие вещества. Возможно, что изменением состава фенидонглицинового проявителя и, в частности, увеличением концентрации фенидона и глицина можно разработать проявляющий раствор, который при малых продолжительностях проявления и незначительном росте вуали будет обеспечивать достижение фотографических параметров, равноценных фенидонгидрохиноновым проявителям.

На рис. 2 приведены кривые изменения величины $\lg CA$ в зависимости от логарифма концентрации фенидона в проявителях с различными прояв-

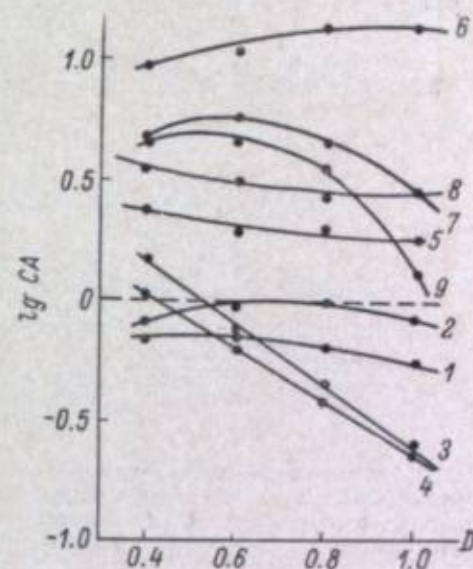


Рис. 1. Зависимость степени суперрадитивного действия СА от плотности проявленного изображения в проявителях с фенидоном и некоторыми черно-белыми проявляющими веществами.

1 — амидол; 2 — метол; 3 — парааминофенол; 4 — парафенилендиамин; 5 — адурол; 6 — гидрохинон; 7 — глицин; 8 — пирагаллол; 9 — пирокатехин.

ляющими веществами. Кривые показывают, что с ростом концентрации фенидона в проявителе величина СА увеличивается; наблюдается линейная зависимость $\lg SA$ от $\lg c$. Судя по кривым, наименьший рост СА с ростом концентрации фенидона c при наиболее высоком значении СА наблюдается в проявителе с гидрохиноном. Величину прироста $\lg SA$ в зависимости от логарифма концентрации фенидона в проявителе с различными проявляющими веществами можно характеризовать значением тангенса угла наклона кривой $\lg SA$ к оси абсцисс, обозначаемой как $K_{СА}$. Эта величина для различных проявляющих веществ соответственно равна: адурол — 0.29, гидрохинон — 0.11, глицин — 0.31, пирогаллол — 0.40, пирокатехин — 0.12.

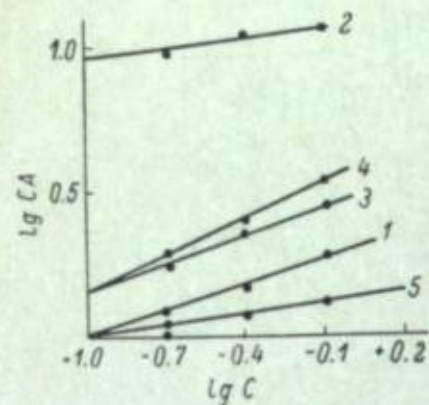


Рис. 2. Зависимость степени суперрадикального действия СА от концентрации фенидона в проявителях с различными черно-белыми проявляющими веществами.

1 — гидрохинон; 2 — пирогаллол; 3 — глицин; 4 — адурол; 5 — пирокатехин.

в растворе превращения, которые и вызывают высокое суперрадикальное действие его с фенидоном.

Исследование суперрадикального действия производных пиразолидона-3 с гидрохиноном показало, что характер изменения величины $\lg SA$ в зависимости от плотности проявленного изображения тот же, что и на рис. 1. Разница только в абсолютных значениях этой величины. Величину $\lg SA$, получаемую в проявителях с производными пиразолидона-3 и гидрохиноном, сравнивали с $\lg SA$, полученной в метол- и фенидонгидрохиновых проявителях.

На рис. 3 приведены кривые изменения суперрадикального действия ($\lg SA$) в зависимости от логарифма концентрации производных пиразолидона-3 в гидрохиноновом проявителе для некоторых производных пиразолидона-3. Из этих кривых видно, что изменение величины $\lg SA$ от логарифма концентрации пиразолидона-3 в проявителе с гидрохиноном происходит линейно. Величина СА с увеличением концентрации пиразолидона-3 увеличивается. Прирост $\lg SA$, характеризуемый $K_{СА}$, зависит от строения производного. Наибольший прирост наблюдается для производного с двумя фенильными остатками в пиразоловом кольце и наименьший — для фенидона. Метильная группа в орто-положении фенильного остатка дает прирост $\lg SA$, в 3 раза более высокий, чем у фенидона. По мере удаления метильной группы от пиразолового кольца прирост $\lg SA$ уменьшается. У производного с метильной группой в мета-положении прирост $\lg SA$ только в 2 раза выше, чем у фенидона, а у производного с метильной группой в пара-положении он равен фенидону. У фени-

Следовательно, наибольшее значение $K_{СА}$ при увеличении концентрации фенидона в проявителе наблюдается в пирогаллоловом проявителе и наименьшее — в гидрохиноновом и пирокатехиновом проявителях. Глициновый проявитель близок к пирогаллоловому проявителю, а адуроловый занимает промежуточное положение.

Кривые рис. 1, 2 показывают, что фенидон не обнаруживает суперрадикального действия с проявляющими веществами, имеющими аминогруппы. Большая суперрадикальность у фенидона обнаруживается в основном с оксibenзолами. Исключение составляет глицин, который с фенидоном также обнаруживает высокое суперрадикальное действие. Вероятно, что молекула глицина претерпевает

дона прирост $\lg SA$ в 2 раза меньше, чем у метола. Такая же зависимость наблюдается и для других производных.

Из 20 исследованных производных пиразолидона-3 два производных с метильными группами в мета- и пара-положениях фенильного остатка имеют величину СА, несколько более высокую, чем фенидон. Производные с одной и двумя метильными группами в 5-положении пиразолового кольца имеют величину СА, близкую к метолу. Производное с карбоксильной группой в пара-положении фенильного остатка имеет величину СА, значительно меньшую, чем у метола. Остальные 14 производных пиразолидона-3 по величине СА превосходят метол и уступают фенидону в различной степени. Наиболее близкими к фенидону являются производные с одной и двумя метильными группами в 4-положении пиразолового кольца, с метильной группой в орто-положении, с метоксигруппами в орто- и пара-положениях и с хлором в мета-положении фенильного остатка.

Замена фенильного остатка на циклогексил и введение второго фенильного остатка в 5-положение пиразолового кольца приводит к заметному увеличению величины СА по сравнению с метолом. Однако эти соедине-

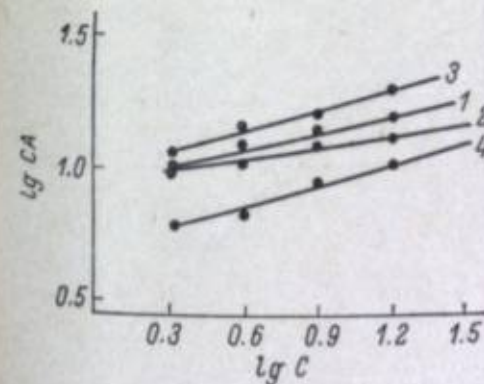


Рис. 4. Зависимость степени суперрадикального действия СА от концентрации гидрохинона в проявителях с производными пиразолидона-3.

1 — фенидон; 2 — метилфенидон; 3 — 1-(м-толил)-пиразолидон-3; 4 — 1-(м-карбонсифенил)-пиразолидон-3.

ния значительно уступают фенидону. Следовательно, на величину СА влияет вид радикала, вводимого в фенильный остаток или пиразоловое кольцо, и его положение в том или ином кольце.

На рис. 4 приведены кривые изменения суперрадикального действия в зависимости от концентрации гидрохинона для некоторых производных пиразолидон-3. При этом величина $\lg SA$ растет линейно с логарифмом концентрации гидрохинона, а прирост величины $\lg SA$ для производных с метильной и карбоксильной группами в мета-положении фенильного остатка больше, чем у фенидона и метилфенидона.

На рис. 5 приведены кривые изменения суперрадикального действия ($\lg SA$) в зависимости от концентрации бромистого калия ($\lg c_{KBr}$) для ряда производных пиразолидона-3.

Прирост величины $\lg SA$ для различных производных пиразолидона-3 весьма различен и зависит также от строения производного. Степень

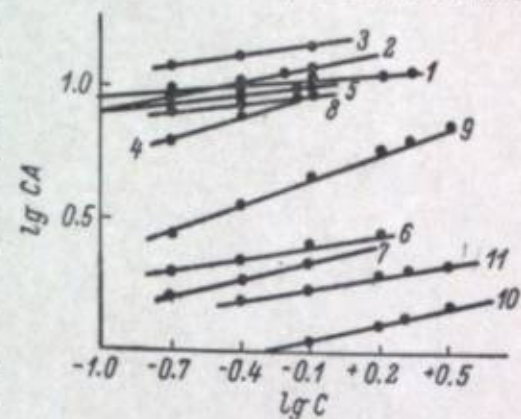


Рис. 3. Зависимость степени суперрадикального действия СА от концентрации производных пиразолидона-3 в проявителях с гидрохиноном.

1 — фенидон; 2 — 1-(м-толил)-пиразолидон-3; 3 — 1-(п-толил)-пиразолидон-3; 4 — 1-(о-толил)-пиразолидон-3; 5 — метилфенидон; 6 — 1-фенил-5-метилпиразолидон-3; 7 — 1-фенил-5,5-диметилпиразолидон-3; 8 — 1-(п-метоксифенил)-пиразолидон-3; 9 — 1-(м-карбонсифенил)-пиразолидон-3; 10 — 1-(п-карбонсифенил)-пиразолидон-3; 11 — метол.

на рис. 5 приведены кривые изменения суперрадикального действия в зависимости от концентрации гидрохинона для некоторых производных пиразолидон-3. При этом величина $\lg SA$ растет линейно с логарифмом концентрации гидрохинона, а прирост величины $\lg SA$ для производных с метильной и карбоксильной группами в мета-положении фенильного остатка больше, чем у фенидона и метилфенидона.

На рис. 5 приведены кривые изменения суперрадикального действия ($\lg SA$) в зависимости от концентрации бромистого калия ($\lg c_{KBr}$) для ряда производных пиразолидона-3.

Прирост величины $\lg SA$ для различных производных пиразолидона-3 весьма различен и зависит также от строения производного. Степень

различных остатках $lg CA$. Величина $lg CA$ для фенидон-, метилфенидон- и 1-(*m*-толил)-пиразолидон-3-гидрохиноновых проявителей при различных pH практически одинакова. При этом величина CA определена в значении с $pH=9$. Однако даже при pH значительно ниже 9 проявители с производными пиразолидона-3 и гидрохиноном восстанавливают окисленные серебра. В значительной степени проявители восстанавливают окисленные серебра при $pH=9$.

На рис. 7 приведены кривые изменения суперрадикального действия ($lg CA$) в зависимости от концентрации сульфата натрия ($lg C$) в проявителях для четырех производных пиразолидона-3. Эти кривые показывают, что величина $lg CA$ линейно уменьшается при увеличении логарифма концентрации сульфата натрия в проявителе. При

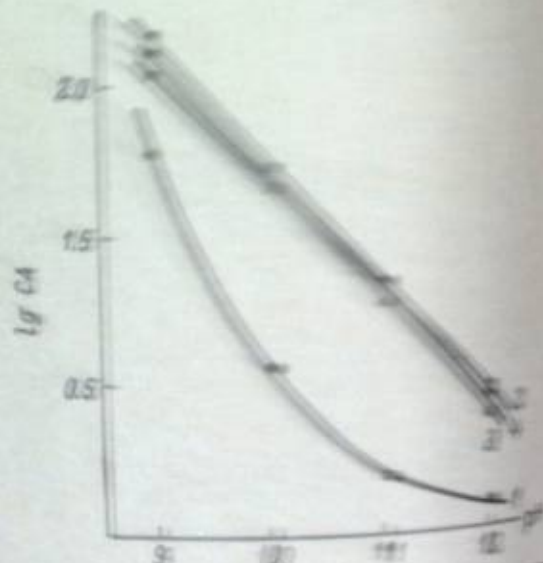


Рис. 6. Зависимость степени суперрадикального действия CA от pH проявителя. Проявители: 1 — фенидонгидрохиноновый; 2 — метилфенидонгидрохиноновый; 3 — 1-(*m*-толил)-пиразолидон-3-гидрохиноновый; 4 — 1-(*m*-карбоксивенил)-пиразолидон-3-гидрохиноновый.

этом наименьшая степень уменьшения величины $lg CA$ наблюдается для производного пиразолидона-3 с метильной группой в мета-положении фенильного остатка.

На рис. 8 приведены кривые изменения суперрадикального действия ($lg CA$) в зависимости от логарифма температуры проявителя для некоторых производных пиразолидона-3. При увеличении логарифма температуры проявляющего раствора величина $lg CA$ растет линейно. Степень прироста величины $lg CA$, определяемая как тангенс угла наклона кривой $lg CA$ к оси абсцисс K_{CA} , может характеризовать в некоторой степени температурный коэффициент, который находится в прямой пропорциональной зависимости от величины K_{CA} .

На рис. 9 приведены кривые изменения суперрадикального действия ($lg CA$) в зависимости от продолжительности хранения проявителя (lgt , дни) для пяти производных пиразолидона-3. Кривые показывают, что величина $lg CA$ при увеличении длительности хранения проявителей увеличивается линейно с логарифмом продолжительности хранения. Степень увеличения величины $lg CA$

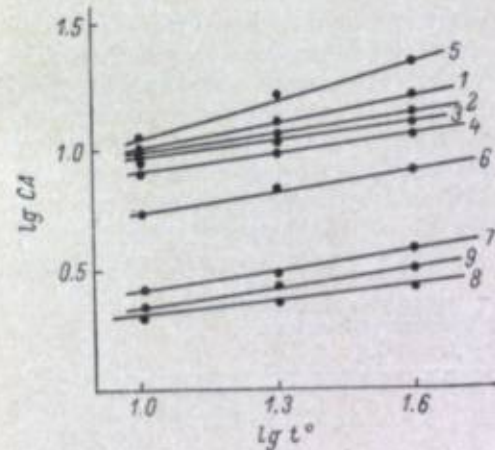


Рис. 8. Зависимость степени суперрадикального действия CA от температуры проявляющих растворов в проявителях с производными пиразолидона-3 и гидрохиноном.

1 — фенидон; 2 — метилфенидон; 3 — 1-фенил-4,4-диметилпиразолидон-3; 4 — 1-(*o*-толил)-пиразолидон-3; 5 — 1-(*m*-толил)-пиразолидон-3; 6 — 1,5-дифенилпиразолидон-3; 7 — 1-фенил-5-метилпиразолидон-3; 8 — 1-фенил-5,5-диметилпиразолидон-3; 9 — метол.

у проявителя с 1-циклогексилпиразолидоном-3 и гидрохиноном. Изменение $lg CA$ в зависимости от логарифма продолжительности хранения проявителей с различными производными пиразолидона-3 и

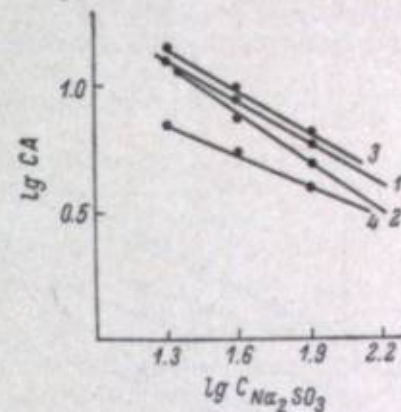


Рис. 7. Зависимость степени суперрадикального действия CA от концентрации сульфита натрия безводного в проявителях с гидрохиноном и производными пиразолидона-3.

Проявители: 1 — фенидонгидрохиноновый; 2 — метилфенидонгидрохиноновый; 3 — 1-(*m*-толил)-пиразолидон-3-гидрохиноновый; 4 — 1-(*m*-карбоксивенил)-пиразолидон-3-гидрохиноновый.

от логарифма продолжительности хранения проявителей, определяемая как тангенс угла наклона кривой $lg CA$ к оси абсцисс K_{CA} , характеризует сохранность проявителей фотографических свойств. Величина K_{CA} находится в прямой зависимости от степени увеличения величины $lg CA$, т. е. чем больше величина K_{CA} проявителя при его хранении, тем лучше сохраняются его фотографические свойства. В связи с этим проявители с производными пиразолидона-3 по сохранности фотографических свойств уступают метолгидрохиноновому проявителю. Из проявителей с производными пиразолидона-3 наилучшей сохраняемостью обладают метилфенидон- и фенидонгидрохиноновые проявители. Весьма близок к ним по сохраняемости проявитель с 1-(*m*-карбоксивенил)-пиразолидоном-3 и гидрохиноном. Самая плохая сохраняемость

метолом в сочетании с гидрохиноном говорит о том, что в процессе хранения проявителей в их составе происходят химические превращения. Изменения СА связаны с качественными и количественными изменениями проявляющих веществ в проявителях. В таблице приведены результаты

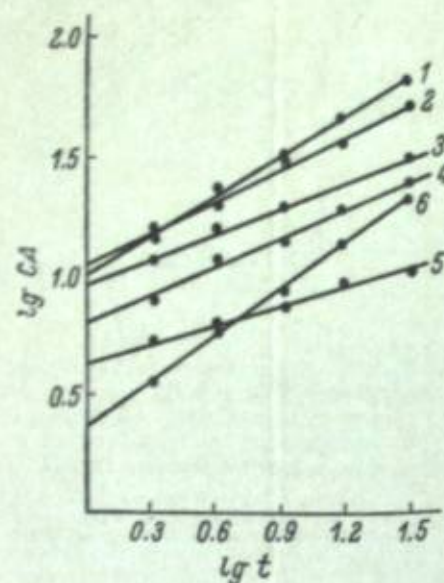


Рис. 9. Зависимость степени суперрадикального действия СА от срока хранения проявителей.

1 — фенидонгидрохиноновый; 2 — метилфенидонгидрохиноновый; 3 — 1-(*m*-толил)-пиразолидон-3-гидрохиноновый; 4 — 1-(*m*-карбокифенил)-пиразолидон-3-гидрохиноновый; 5 — 1-циклогексилпиразолидон-3-гидрохиноновый; 6 — метолгидрохиноновый.

изменения концентрации проявляющих веществ в процентах в проявителях с производными пиразолидона-3 и метолом в смеси с гидрохиноном в зависимости от продолжительности хранения проявителей. Из этих данных следует, что в процессе хранения проявителей содержание проявляющих веществ в них уменьшается. Особенно сильно уменьшается содержание гидрохинона, что связано с его окислением и переходом в моно- и дисульфопроизводные. Метол, фенидон и особенно метилфенидон при хранении более устойчивы. За 20 дней хранения наблюдается уменьшение метола на 30%, фенидона — на 20%, а метилфенидона — на 10–15%.

Введение в метолгидрохиноновый проявитель производного пиразолидона-3 в качестве третьего проявляющего вещества заметно повышает сохранимость проявляющих веществ в проявителях при их хранении. Уменьшение содержания проявляющих веществ в проявителе при 20-дневном хранении следующее: метилфенидона на 10%, а метола и гидрохинона на 15%. Смесь двух и особенно трех проявляющих веществ в проявителе сохраняет фотографические свойства заметно дольше, чем одно проявляющее вещество. В смеси проявляющих веществ в проявителе последние предохраняют друг друга от окисления и разложения. Наши

Изменение концентрации проявляющих веществ в проявителях (в %) при хранении проявителей, имеющих различное рН

Проявитель	рН проявителя	Концентрация проявляющих веществ, г/д	Изменение концентрации при хранении проявителей (в днях)					
			1	2	4	8	16	20
Метолгидрохиноновый . . .	10.5	5	100	98	95	88	76	68
		6	100	96	87	70	37	20
Фенидонгидрохиноновый . .	10.5	0.5	100	99	97	92	83	78
		12	100	96	88	71	40	20
Метилфенидон-метолгидрохиноновый	9.2	0.3	100	100	99	97	93	91
		5	100	100	97	90	86	85
		6	100	99	98	96	91	88
Метилфенидон-гидрохиноновый	10.5	0.8	100	99	98	95	88	85
		15	100	97	93	83	55	30

данные по сохраняемости производных пиразолидона-3 в проявителях, приведенные в таблице, противоположны данным, полученным в работе Аллетага [15], и основаны на результатах химического анализа проявителей и их сенситометрических испытаний. Данные, приведенные в таблице показывают, что ухудшение сохраняемости проявителей связано в первую очередь не с разложением фенидона или иного производного пиразолидона-3, а с окислением гидрохинона.

Из всего сказанного следует, что при хранении проявителей, содержащих производные пиразолидона-3 с гидрохиноном, СА их растет, фотографические характеристики при этом претерпевают заметные изменения, что связано с окислением гидрохинона в проявителе.

Выводы

1. Исследована степень суперрадикального действия (СА) двадцати производных пиразолидона-3 при черно-белом проявлении. Установлено, что эффект суперрадикальности у производных пиразолидона-3 обнаруживается с оксидбензолами; наибольший эффект достигается для пара-производного (гидрохинон). Аминофенолы и фенилендиаминны с производными пиразолидона-3, за исключением глицина, суперрадикальности не обнаруживают.

2. Величина СА изменяется в зависимости от плотности проявленного изображения. В пределах $D=0.4-1.6$ величина СА проходит через максимум, который приходится на $D=1.0$. Величина СА растет с увеличением концентрации производного пиразолидона-3, черно-белых проявляющих веществ и противоявляющих веществ в проявителе, при повышении температуры проявляющего раствора и увеличении срока хранения проявителя и уменьшается с ростом концентрации сульфата натрия в проявителе и с увеличением рН проявляющего раствора.

3. Наиболее интересными производными пиразолидона-3 с практической точки зрения из числа исследованных являются 1-фенилпиразолидон-3 (фенидон), 1-фенил-4-метилпиразолидон-3 (метилфенидон), 1-(*m*-толил)-пиразолидон-3 и 1-(*m*-карбокифенил)-пиразолидон-3.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. I. Axford, J. D. Kendall, Sci. Ind. Photogr., 1953, 24, 267; J. Photogr. Sci., 1954, 2, 1–7; Англ. пат. 708479, 1954; Пат. ФРГ, 925138, 1955; Brit. J. Photogr., 1955, 102, № 4949, 138–140; 1956, 103, № 5012, 272–274; Photogr. Engng., 1955, 6, 60–55; 1956, 7, 272–274.
- [2] A. I. Axford, Brit. J. Photogr., 1965, 103, № 4997, 88–89; J. Photogr. Sci., 1959, 7, 120–125.
- [3] J. D. Kendall, Brit. J. Photogr., 1953, 100, № 4737; 1954, 101, № 4891.
- [4] Н. И. Кириллов, В. И. Шеберстов, Хим. наука и пром., 1958, 3, 615–622.
- [5] К. И. Мархилевич, В. И. Шеберстов, в сб.: Современное развитие фотографических процессов, под ред. Н. И. Кириллова, изд. «Искусство», М., 1960, гл. II.
- [6] Р. Б. Жури, О. Е. Лишенок, В. Л. Абриталя, Н. И. Симонова, Ж. общ. химии, 1961, 31 (43), 2758–4761.
- [7] В. Л. Абриталя, Техн. кино и телевид., 1962, 6, № 1, 78–82; Тр. НИКФИ, 1962, № 51, 121–127.
- [8] В. Л. Абриталя, Техн. кино и телевид., 1966, 10, № 2, 21.
- [9] T. H. James, Photogr. Sci. Techn., 1959, 19, 156–160.
- [10] E. Mutter, Photo-Technik und Wirtsch. 1954, 5, № 12, 38. Kinotechn., 1960, 14, 67–68.
- [11] W. E. Lee, T. H. James, Photogr. Sci. Engng., 1962, 6, 32.
- [12] W. Jaenicke, Photogr. Sci. Engng., 1962, 6, 185.
- [13] В. Л. Абриталя, В. Н. Соловьева, В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 333–335.
- [14] В. Л. Абриталя, Р. Б. Жури, Н. И. Симонова, В. И. Шеберстов, О. Е. Шульгина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 321.
- [15] G. K. Alletag, Photogr. Sci. Engng., 1958, 2, 4, 213.

Ю. Е. УСАНОВ, Г. П. ФАЕРМАН

О СУПЕРАДДИТИВНОМ ДЕЙСТВИИ ФЕНИДОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Супераддитивное действие проявляющих веществ, как известно, заключается в том, что оптическая плотность изображения, полученного при проявлении двумя совместно работающими проявляющими веществами, больше суммы плотностей, достигаемых при применении по отдельности каждого из них при тех же самых условиях проявления. Так, например, метолгидрохиноновый проявитель проявляет при таких значенных рН раствора, при которых чисто гидрохиноновый проявитель не работает, а чисто метоловый, хотя и проявляет, но дает значительно меньшие плотности проявленного изображения. Это явление еще более резко выражено у проявителей, содержащих фенидон в сочетании с гидрохиноном и некоторыми другими проявляющими веществами [1—3].

Причина супераддитивного действия проявляющих веществ в настоящее время еще не установлена.

Можно думать, что молекулярные соединения проявляющих веществ, подобных метолу, более активны, чем образующие их вещества [4]. Можно предполагать также, что индукционный период проявления у одного из компонентов значительно меньше, чем у второго, вследствие чего последнее вещество начинает проявлять раньше, чем это случилось бы, если бы оно одно присутствовало в проявителе [1, 5]. В отношении фенидона, наконец, были получены данные, указывающие, на то, что гидрохинон способен восстанавливать продукты окисления фенидона [6, 7], т. е. играет в отношении его ту же роль, что и сульфит в отношении самого гидрохинона. Тем самым проявление происходит в условиях постоянства концентрации и наибольшей активности фенидона.

Целью нашей работы является рассмотрение влияния рН проявляющего раствора на скорость проявления фенидоном и его производными с заместителями в пиразолидоновом кольце, а также в сочетании их с гидрохиноном и на величину супераддитивности этих смесей. Для сопоставления такие же опыты были выполнены и с метолгидрохиноновыми проявителями.

В работе были использованы фенидон (1-фенилпиразолидон-3) и четыре его производных, различающихся заместителями и их положением в пиразолидоновом кольце: 4-метилфенидон (1-фенил-4-метилпиразолидон-3), 5-метилфенидон (1-фенил-5-метилпиразолидон-3), 5,5-диметилфенидон (1-фенил-5,5-диметилпиразолидон-3) и 5-фенилфенидон (1,5-дифенилпиразолидон-3).

Работа проводилась с кинонегативной пленкой АМ-1, которую экспонировали в сенситометре ФСР-4 и затем проявляли в приборе ФКЦ-12, когда времена проявления были достаточно длительными. Если же для

тельность проявления была меньше одной минуты, то проявление сенситограмм производилось в стакане, наполненном проявителем, при этом перемешивание раствора производилось от руки. Все опыты выполнены при температуре проявителя, равной +20° С. В качестве стоп-ванны использовался 5%-й раствор серной кислоты. После фиксирования, промывки и сушки оптические плотности полученных сенситограмм измерялись на денситометре ДФЗ-10.

Использованные проявители имели состав: гидрохинон — 0.045 М (5.0 г/л), сульфит натрия безводный — 0.40 М (50 г/л), производные пиразолидона-3 — 0.00115 М или метола — 0.0115 М. Растворы имели рН, равные соответственно 9.0, 11.5 и 13.1, которые создавались добавлением в них буры, трифосфата натрия и едкого натра.

На основании полученных результатов строились кривые зависимости оптической плотности почернений от времени проявления для различных значений рН проявляющих растворов. На рис. 1 приведены соответствующие кривые для количества освещения при экспонировании $H=0.23$ лк·сек. Аналогичные кривые были построены для оптических плотностей D_n , отвечающих количеству освещения H , равным 0.039 и 1.25 лк·сек. Значения D_n , отвечающие одинаковым временам проявления ($t_{пр}$) получались, разумеется, другими, но общий характер кривых $D_n=f(t_{пр})$ и их взаимное расположение не отличается от приведенных на рис. 1.

Как видно из кривых кинетики процесса проявления, гидрохинон, не проявляющий при рН=9, резко увеличивает скорость проявления с повышением рН до 11.5 и 13.1. Фенидон и 1-фенил-4-метилпиразолидон-3 в отдельности проявляют очень слабо. Другие исследованные производные пиразолидона проявляют еще слабее; для измерения плотностей, полученных в проявителях, содержащих эти производные, мы вынуждены были пользоваться прибором, позволяющим измерять оптическую плот-

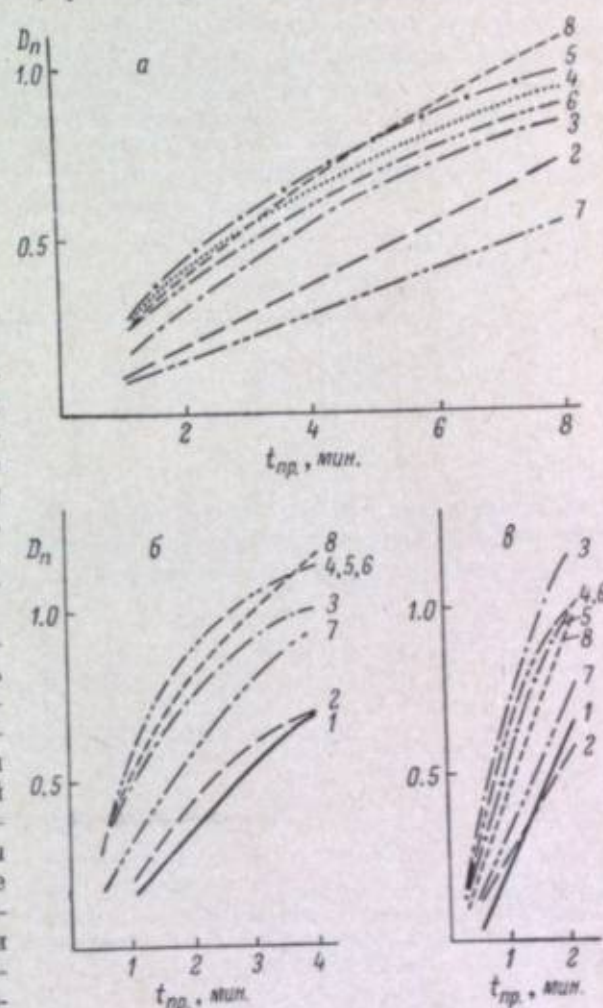


Рис. 1. Зависимость оптических плотностей почернений (при $H=0.23$ лк·сек.) от продолжительности проявления негативной пленки АМ-1 в проявителях с различными проявляющими веществами при разных рН раствора.

а — рН=9.0; б — рН=11.5; г — рН=13.1. 1 — гидрохинон; 2 — метол; 3 — метол+гидрохинон; 4 — фенидон+гидрохинон; 5 — 4-метилфенидон+гидрохинон; 6 — 5-метилфенидон+гидрохинон; 7 — 5,5-диметилфенидон+гидрохинон; 8 — 5-фенилфенидон+гидрохинон.

ность до одной десятичной. При приведенном масштабе построения кинетические кривые для них сдвигаются с осью абсцисс.

Опыты показали, что скорость проявления в проявителях с различными производными пиразолидона не зависит от pH раствора, как это

Таблица 1

Изменение скорости проявления пленки Кинонегатив-AM-1 в проявителях с различными производными фенидона при разных pH
H=0,23 дж·сек., время проявления 2 мин.

pH	Заместители в пиразолидоновом кольце фенидона				
	—	4-метил	5-метил	5,5-диметил	5-фенил
9,0	0,02	0,03	0,0032	0,0023	0,0012
11,5	0,02	0,03	0,0036	0,0020	0,0016
13,1	0,02	0,03	0,0031	0,0025	0,0015

можно видеть из данных, приводимых в табл. 1. Однако в другой серии опытов были получены результаты, показывающие, что скорость проявления в проявителях с различными производными пиразолидона в сочетании с гидрохиноном непрерывно растет с повышением pH.

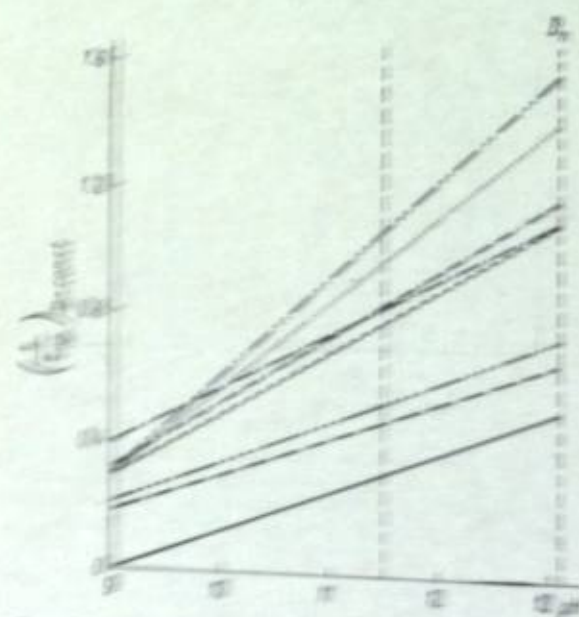


Рис. 2. Зависимость скорости проявления ($1/t_{sp}$) изображения на негативной пленке AM-1 от pH проявляющего раствора с различными производными заместителями ($D_0=0,05$).
Обозначены те же, что и на рис. 1.

Скорость проявления можно выразить величиной, обратной времени (t_{sp}), необходимому для достижения на одинаково экспонированном участке сенситограммы некоторой заданной оптической плотности почернения (мы выбрали плотность 0,5), т. е. величиной $1/t_{sp}$ мин.⁻¹

Соответствующее построение показывает, что зависимость скорости проявления от pH во всех случаях графически может быть выражена прямыми линиями, как это представлено, например, на рис. 2 для H=0,23 дж·сек. На рис. 3 показана та же зависимость, но для вуали. Величина t_{sp} принималась для $D_0=0,05$.

Полученные экспериментальные данные показали, что при различном pH скорость проявления может быть выражена уравнением $1/t_{sp} = A + B \cdot pH$. Значения A и B для исследованных проявителей с различными производными заместителями приведены в табл. 2. Помещенные в этой таблице данные показывают, что все проявителя, содержащие при-

водные пиразолидона в сочетании с гидрохиноном, проявляют при одинаковых значениях pH быстрее, чем чисто гидрохиноновый проявитель.

При pH=9,0 фенидон, 5-метилфенидон и 5-фенилфенидон с гидрохиноном проявляют с одинаковой скоростью. Но с увеличением pH проявителя скорость проявления этими проявителями растет неодинаково. Этот рост, наибольший у фенидона, меньше для 5-метилпиразолидона и еще меньше у 5-фенилфенидона. 4-метилфенидонгидрохиноновый проявитель при pH=9,0 проявляет значительно быстрее, чем фенидонгидро-

хиноновый, но величина $\left(\frac{\Delta \frac{1}{t_{sp}}}{\Delta pH}\right)_{D=const}$ у него лишь немногим больше,

чем у 5-фенилфенидонгидрохинонового проявителя. Что касается 5,5-диметилфенидонового проявителя, то он ускоряет проявление гидрохиноном меньше, чем другие производные фенидона, и зависимость скорости проявления от pH у него еще меньше.

Наименьшее ускорение роста плотности с увеличением pH раствора наблюдается при проявлении метоловым и гидрохиноновым проявителями. Для метолгидрохиноновой системы

отношение $\left(\frac{\Delta \frac{1}{t_{sp}}}{\Delta pH}\right)_{D=const}$

такое же, как и для фенидонгидрохиноновой.

Скорость роста вуали с изменением pH, как видно из табл. 2, больше всего зависит от pH у метолового проявителя. Она более чем в два раза превышает скорость роста плотности изображения. Это означает, что избирательность проявления с ростом pH значительно уменьшается.

В случае пиразолидонгидрохиноновых проявителей отношение

$\left(\frac{\Delta \frac{1}{t_{sp}}}{\Delta pH}\right)_{D=const}$ для вуали меньше, чем для изображения у 5-метил-

фенидонгидрохиноновых смесей. У остальных исследованных производ-

ных фенидона $\left(\frac{\Delta \frac{1}{t_{sp}}}{\Delta pH}\right)_{D=const}$ почти равняется этой же величине для изображения.

Для более наглядной характеристики суперрадикального действия производных пиразолидона-3 и метола в сочетании с гидрохиноном были построены кривые зависимости суперрадикальной плотности от времени проявления. Суперрадикальная плотность ΔD_0 находилась как разность между полученной за данный промежуток времени в смешанном проя-

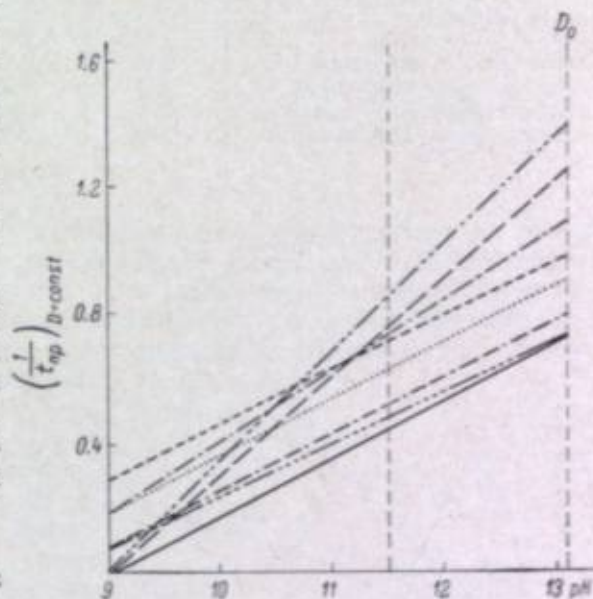


Рис. 3. Зависимость скорости проявления ($1/t_{sp}$) вуали на негативной пленке AM-1 от pH проявляющего раствора с различными проявляющими веществами ($D_0=0,05$).
Обозначены те же, что и на рис. 1.

Значения А и В в уравнении скорости проявления $1/t_{\text{пр}} = A + B$ ($\text{pH} = 9$)
в проявителях с различными проявляющими веществами
 $H = 0,23$ лк-сек.

Проявляющее вещество	А		В	
	$D_2 = 0,05$	$D_2 = 0,5$	$D_2 = 0,05$	$D_2 = 0,5$
Гидрохинон	0	0	0,190	0,143
Метол	0	0,20	0,314	0,115
Метол + гидрохинон	0,04	0,28	0,346	0,295
Фенидон + гидрохинон	0,20	0,34	0,224	0,290
4-Метилфенидон + гидрохинон	0,20	0,46	0,225	0,210
5-Метилфенидон + гидрохинон	0,11	0,34	0,183	0,265
5,5-Диэтилфенидон + гидрохинон	0,09	0,10	0,158	0,165
5-Фенилфенидон + гидрохинон	0,25	0,34	0,186	0,190

те же и аддитивной плотностью, найденной суммированием плотностей, полученных за то же время в проявителях, содержащих по одному из проявляющих компонентов смеси.

Рассмотрим рис. 4, на котором представлены результаты такого построения для фенидонгидрохинонового проявителя.

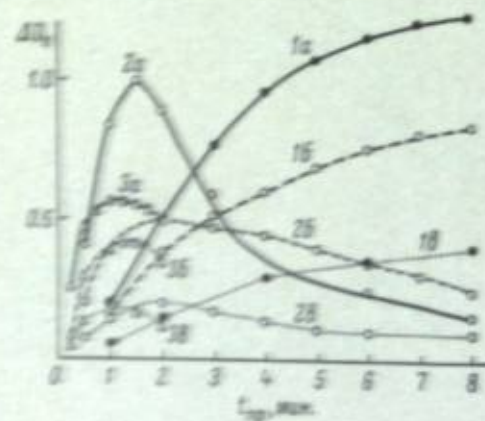


Рис. 4. Зависимость суперрадикального действия (ΔD) фенидонгидрохинонового проявителя от продолжительности проявления при различных pH и разном количестве освещения (H).

1a — $\text{pH} = 9,0$, $H = 1,25$ лк-сек.; 1б — $\text{pH} = 9,0$, $H = 0,029$ лк-сек.;
2a — $\text{pH} = 11,5$, $H = 1,25$ лк-сек.; 2б — $\text{pH} = 11,5$, $H = 0,029$ лк-сек.;
3a — $\text{pH} = 11,5$, $H = 0,029$ лк-сек.; 3б — $\text{pH} = 11,5$, $H = 0,029$ лк-сек.;
4a — $\text{pH} = 13,1$, $H = 1,25$ лк-сек.; 4б — $\text{pH} = 13,1$, $H = 0,029$ лк-сек.;
5a — $\text{pH} = 13,1$, $H = 0,029$ лк-сек.; 5б — $\text{pH} = 13,1$, $H = 0,029$ лк-сек.

нового проявителя. Как видно на рисунка, в этом случае даже при $\text{pH} = 9,0$ кривая $\Delta D_{\text{с}} = f(t_{\text{пр}})$ имеет максимум. Этот максимум тем отчетливее выражен, чем больше pH проявителя. В противоположность фенидонгидрохиноновому для метолгидрохинонового проявителя с ростом pH раствора растут и величины максимумов суперрадикальности, хотя они также сдвигаются в сторону меньших времен проявления.

ных фенидона в сочетании с гидрохиноном наблюдаются те же закономерности, что и в приводимом графике.

На рис. 4 показано изменение суперрадикальной плотности со временем проявления при различных pH проявляющего раствора и различных экспозициях.

Как видно из кривых, величина суперрадикальности $\Delta D_{\text{с}}$ при $\text{pH} = 9,0$ непрерывно растет со временем проявления и ростом экспозиции проявляющего материала. При pH , равном 11,5 и 13,1, на кривых суперрадикальности появляется максимум. С повышением pH раствора высота этого максимума убывает, а время достижения его сокращается. При постоянном значении pH высота максимума суперрадикальности с увеличением количества освещения растет.

На рис. 5 показана аналогичная зависимость для метолгидрохино-

нового проявителя. При $\text{pH} = 11,5$ и выше наблюдается переход для метолгидрохинонового проявителя из области суперрадикального действия в аддитивное и далее в субаддитивное. Кривые зависимости $D_{\text{с}} = f(t_{\text{пр}})$ показывают, что чем выше значение pH метолгидрохинонового проявителя, тем большую суперрадикальную плотность он может дать, но тем короче время, требующееся для перехода из области суперрадикального действия в субаддитивное.

Мы считаем, что в нашем распоряжении еще слишком мало материала для того, чтобы можно было предложить более или менее удовлетворительное объяснение явлению суперрадикальности и субаддитивности действия

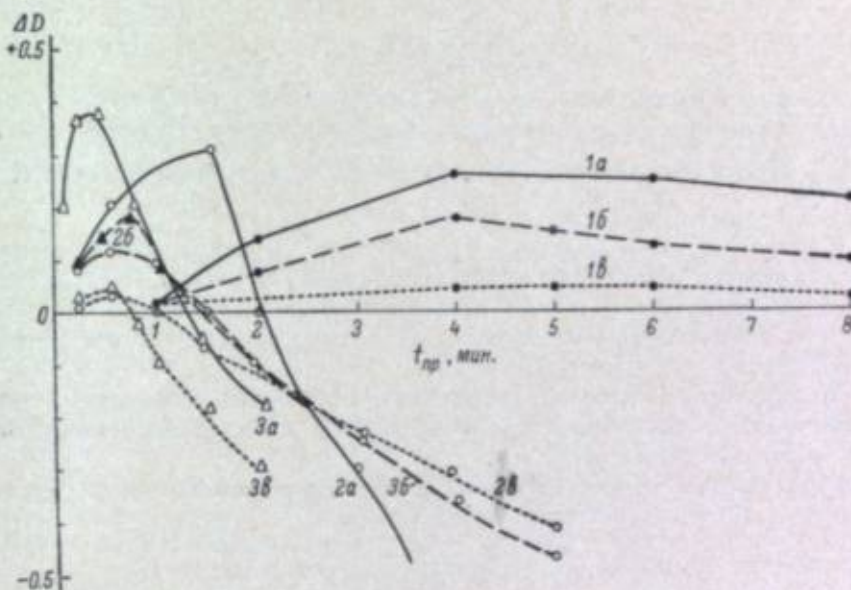


Рис. 5. Зависимость суперрадикального действия (ΔD) метолгидрохинонового проявителя от продолжительности проявления при различных pH и разном количестве освещения (H).

Обозначения те же, что и на рис. 4.

смесей проявляющих веществ. Явление это сложное и связано несомненно как с механизмом взаимодействия проявляющих веществ с центрами проявления, так и с возможными реакциями их друг с другом. Важность этого последнего обстоятельства была продемонстрирована Абритагиним, Соловьевой и Шеберстовым [3] в их исследовании суперрадикального действия фенидона в сочетании с различными проявляющими веществами.

Эти авторы показали, что суперрадикальность наблюдается лишь в том случае, когда проявитель содержит смеси фенидона с оксипроизводными фенола и не наблюдается в смесях фенидона с производными парааминофенола и парафенилендиамина (за исключением параоксифенилглицина, фенола и парафенилендиамина (за исключением параоксифенилглицина, фенола и парафенилендиамина)). Мы предположили, что вещества, содержащие только окисленную форму фенидона, способны восстанавливать окисленную форму фенидона. Вещества же, содержащие аминогруппы, этой способностью не обладают.

Чтобы проверить это предположение, мы окисляли фенидон в смесях с другими проявляющими веществами (метол, амидол, параоксифенилглицин, парааминофенол, этилоксиэтилпарафенилендиамин, диэтилпарафенилендиамин, парафенилендиамин, атомаль, гидрохинон, пирогаллол, пирокатехин) и сульфитом, насыщенным раствором CaOCl_2 . Известно, что при окислении фенидона CaOCl_2 возникает ярко-розовое окрашивание

его окисленной формы. В наших опытах такое окрашивание возникало во всех случаях, кроме смесей фенидона с гидрохиноном, пирокатехином и пирогаллолом. Это, как мы полагаем, подтверждает правильность высказанного выше предположения.

На значение химического взаимодействия проявляющих компонентов проявителя друг с другом указывает также и то обстоятельство, что наклоны прямых $\left(\frac{1}{t_{\text{вп}}}\right)_{D=\text{const}} = f(\text{pH})$ для смесей гидрохинона с пиразолидоном различны, хотя проявляющее действие самих пиразолидонов от pH не зависит.

Выводы

1. Скорость проявления пиразолидонгидрохиноновыми проявителями линейно растет с увеличением pH проявителя. Наклон прямых $\left(\frac{1}{t_{\text{вп}}}\right)_{D=\text{const}} = f(\text{pH})$ зависит от природы и положения заместителя в пиразолидоновом кольце.

2. Супераддитивное действие производных пиразолидона зависит от pH и количества освещения, действовавшего на слой. Оно тем значительнее, чем меньше pH и чем больше количество освещения.

3. При высоких значениях pH у метолгидрохиноновых проявителей обнаруживается субаддитивность.

4. Избирательное действие метоловых и метолгидрохиноновых проявителей с ростом pH убывает, в то время как у пиразолидонгидрохиноновых почти не изменяется.

Авторы выражают благодарность Н. И. Симоновой за предоставление препаратов, использованных в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] T. H. James, *Photogr. Sci. Techn.*, 1953, **19B**, 156—160.
- [2] A. J. Axford, J. D. Kendall, *Proc. Intern. Conf. Sci. Appl. Photogr. London, R. P. S.*, 1953, 169—172.
- [3] В. Л. Абритали, В. Н. Соловьева, В. И. Шеберстов, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1964, **9**, 333—335.
- [4] W. E. Lee, T. H. James, *Photogr. Sci. Engng.*, 1962, **6**, 32—38.
- [5] Р. В. Димитров, Ю. Ф. Гринь, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 1964, **9**, 254—259.
- [6] G. I. P. Levenson, *Photogr. J.*, 1949, **89B**, 13.
- [7] G. F. Van Vellen, H. Ruyschaert, *Photogr. Sci. Engng.*, 1960, **4**, 129.

Г. П. СЕННИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ЦВЕТНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ И ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПРОЯВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Современные цветные фотографические материалы построены применительно к принципу одновременного цветного проявления всех элементарных светочувствительных слоев. В качестве проявляющих веществ для таких материалов обычно применяют некоторые несимметричные производные *n*-фенилендиамина, например *N,N*-диэтил-*n*-фенилендиамин. Продукты окисления проявляющего вещества, возникающие в результате окислительно-восстановительной реакции, взаимодействуют с краскообразующими компонентами, присутствующими в слоях, и образуют азотиновые или индоанилиновые красители. Эти красители для ряда производных *n*-фенилендиамина и соответствующих компонент по своим спектральным характеристикам удовлетворяют требованиям теории цвето-воспроизведения.

Окисление производных *n*-фенилендиамина рядом авторов исследовалось различными методами: потенциометрическим [1], спектрофотометрическим [2, 3], методом «струй» [4], полярографическим [5, 6] и методом хронопотенциометрии [7].

В настоящей работе реакции цветного проявления изучались полярографическим методом.

Методика исследования

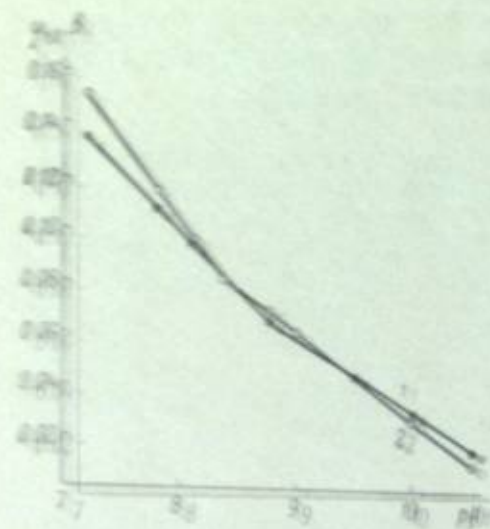
Исследование проводилось методом обычной полярографии на ртутном капельном электроде с записью полярограмм регистрирующим полярографом типа 7-77/4В. Осциллополярографические исследования выполнялись с применением ртутного капельного и ртутного неподвижного электродов на осциллографическом полярографе с пилообразным напряжением ОП-1-61. Применялась ячейка с внешним насыщенным каломельным электродом сравнения. При этом все потенциалы выражались относительно этого электрода. Кислород из растворов удалялся очищенным азотом.

Исследуемое проявляющее вещество для предотвращения окисления вводилось в ячейку после удаления кислорода из раствора фона. Полярографирование проводилось в атмосфере азота. Все определения вели в термостатированных ячейках при комнатной температуре (18÷20° С). Нейтральным электролитом (фоном) служили боратные буферы (pH=7. 2÷9. 2) и буферные растворы буры и NaOH (pH=9. 2÷10. 5). Ра-

спирта топила на безводной воде. Бура и борная кислота были марки «чистый», а NaOH — марки «чистый». Исследуемые вещества предварительно перекристаллизовывались из этилового спирта.

Экспериментальная часть

Для практически применяемых при цветном проявлении проявляющих веществ: ЦПВ-1 — *N,N*-диэтил-*l*-фенилендиамина, ЦПВ-2 — *N*-этил-*N*-β-оксиэтил-*l*-фенилендиамина, CD-2 — *N,N*-диэтил-*l*-толуиленамина и CD-3 — *N*-этил-*N*-β-метасульфаминотил-*l*-толуиленамина, при использовании боратных буферов были получены хорошие полярограммы и осциллограммы на ртутном капельном электроде во всем интервале рН (7,2—10,5). Это дало возможность выявить ряд интересных свойств проявляющих веществ и перейти к более количественной оценке исследуемых соединений.



исследуемых соединений.

Исследование ЦПВ-1 и ЦПВ-2 показало, что на ртутном капельном электроде анодное окисление проявляющих веществ во всем диапазоне рН (7,2—10,5) идет в одну ступень с образованием на полярограмме одной волны. Анодная полярографическая волна проявляющих веществ имеет диффузионный характер и не связана с адсорбцией вещества на электроде. Во всем интервале рН (7,2—10,5) высота волны практически остается постоянной, но уменьшается ее крутизна, а следовательно, исходя из уравнения Нильсона — Гейровского:

$$I = \frac{0,059}{n} \log \frac{I}{I_0} + \text{const}$$

изменяется от pH. Уравнение, где логарифмическая зависимость высоты волны от pH для ЦПВ-1 и ЦПВ-2.

Зависимость высоты волны от pH для ЦПВ-1 и ЦПВ-2. На рис. 1 приведены полярограммы для ЦПВ-1 и ЦПВ-2. На графике видно, что сдвиг потенциала полуволны на различных участках различный, при этом происходит изменение углового коэффициента наклона прямой к оси абсцисс. Для ЦПВ-1 в интервале рН = 7,2—8,75 коэффициент равен 0,047 на единицу рН; при более высоких рН — 0,028 $\frac{n}{pH}$; для ЦПВ-2 в интервале рН = 7,2—8,35 — 0,06 $\frac{n}{pH}$, при более высоких рН — 0,030 $\frac{n}{pH}$.

Учитывая наблюдаемые изменения крутизны волны с изменением рН и исходя из уравнения зависимости потенциала полуволны от рН

$$\varphi_{1/2} = \varphi_{1/2}^0 - \frac{\Delta \varphi_{1/2}}{\Delta pH} \cdot pH,$$

в котором для одноэлектронного обратимого процесса существует экспериментально установленное равенство $\frac{\Delta \varphi_{1/2}}{\Delta pH} = -0,059 \frac{n}{pH}$, можно было бы предположить на участке с низким рН (7,2—8,75) возможность одноэлектронного перехода и образования семихинона, а на участке с высоким рН — двухэлектронного перехода с образованием хинондиамина. Однако ни увеличение высоты волны, ни разделение волн в действительности не имеют места.

Методом полярографической микрокулонометрии было показано, что ЦПВ-1 и ЦПВ-2, а также, вероятно, и другие проявляющие вещества окисляются с отдачей молекулой *l*-фенилендиамина одновременно двух электронов. На участке с высоким рН на электродную реакцию окисления накладываются реакции последующих изменений продуктов окисления. Число же электронов, участвующих в электродной реакции, остается неизменным. Можно предполагать, что в каком-то интервале рН происходит изменение ионной формы окисляемого *N,N*-замещенного *l*-фенилендиамина; кроме того, при высоких рН в электродной реакции, по всей вероятности, начинает участвовать непротонированная частица. Для веществ различного строения этот переход от протонированной к непротонированной форме частиц будет зависеть от заместителей и связан с рН.

Исследование окисления различных веществ на ртутном капельном электроде при одном значении рН и эквимольных концентрациях показало, что анодные полярограммы отличаются не только потенциалами полуволн, но и высотами волн. Из всех проявляющих веществ у CD-3 волна в 1,5—1,8 раза ниже, чем у других производных *l*-фенилендиамина.

На рис. 2 приведены полярограммы некоторых проявляющих веществ при рН, равном 8,25 и 10,5. Как можно видеть, это отличие в высоте волны CD-3 не зависит от рН, а связано, вероятно, со скоростью окисления данного соединения, имеющего сложный заместитель. Для сопоставления полученных результатов в таблице приведены количественные характеристики некоторых производных *l*-фенилендиамина. Следует иметь в виду, что иногда при близких потенциалах полуволн наблюдаются различные скорости цветного проявления, как это имеет место, например, для ЦПВ-1 и CD-3. Дополнительная характеристика, к которой относится высота полярографической волны (или количество продуктов окисления, образующихся в единицу времени), объясняет такое anomальное отклонение в скорости проявления. Сравнение полярограмм различных проявляющих веществ по высотам волн при одинаковых условиях может дать первое представление об активности цветного проявляющего вещества без проведения фотографических испытаний.

Анодная осциллополярография цветных проявляющих веществ на ртутном электроде не выявляет каких-либо дополнительных особенностей. Окисление идет в одну стадию с образованием на осциллограмме одного пика. Изменения основных осциллополярографических характеристик [потенциала пика (φ_{max}) и высоты первого пика (I_{max})] от ряда факторов такие же, как в обычной полярографии.

Метод выделения продуктов анодной реакции цветных провлекших веществ (при положительном потенциале) в прикатодном пространстве с последующим анализом их путем катодной поляризации и регистрации катодных осциллограмм позволяет изучить кинетику последующих изменений первичных продуктов окисления *N,N*-замещенных *p*-фенилендиамина.

Анодные осциллограммы, имеющие один пик, представляет собой окисление димина до димина, на катодной же осциллограмме отражается обратный процесс — восстановление димина до исходного димина.

Количественные характеристики некоторых асимметричных провлекших *p*-фенилендиамин
($C_{\text{пл}} = 10^{-3}$ М, pH=8.2)

Стереоизомеры	$E_{\text{окс}}$, В	$i_{\text{окс}}$, мкА
	+0.056	2.72
	+0.038	4.00
	+0.040	4.08
	+0.008	4.00
	+0.028	2.72
	+0.035	2.96

Для *N,N*-замещенных *p*-фенилендиамин такие осциллограммы получены только при достаточно низких pH. При более высоких pH, если анодные осциллограммы не меняются, то катодные осциллограммы претерпевают значительные изменения. Так, для *N,N*-диэтил-*p*-фенилендиамин на катодной осциллограмме его продуктов окисления при pH=8, 9 и 9, 0 вначале возникает один дополнительный пик при более отрицательных потенциалах, чем пик хинондимина. При повышении pH происходит возрастание этого пика и появление третьего пика (еще с более отрицательным потенциалом, чем второй). При pH=10, 5 можно видеть значительное снижение высоты первого пика, а следовательно, и концентрации хинондимина при одновременном росте двух других пиков.

Примерно таков же характер изменения катодной осциллограммы продуктов окисления ЦПВ-2.

На рис. 3 и 4 приведены катодные осциллограммы продуктов окисления этих веществ при трех значениях pH. Последующие изменения первичных

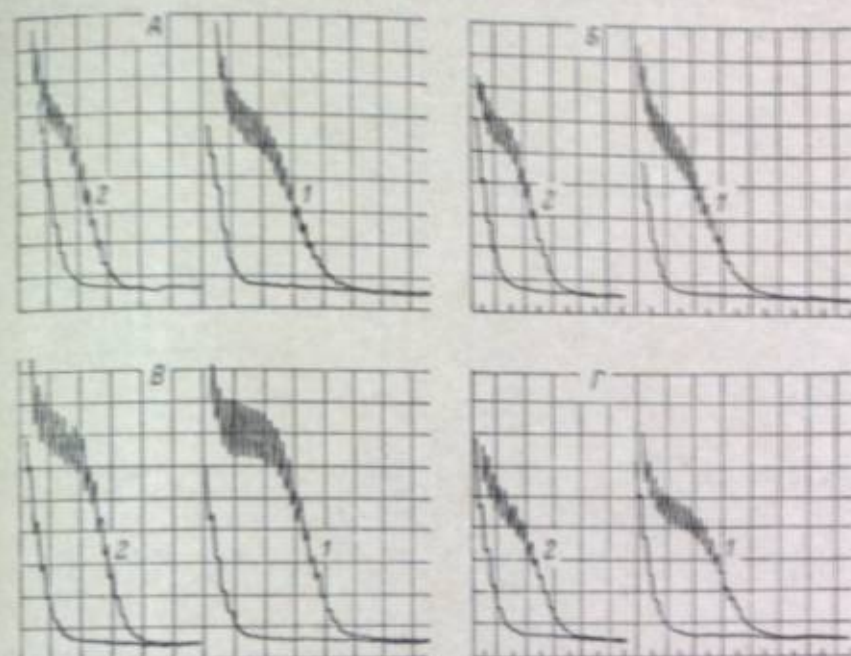
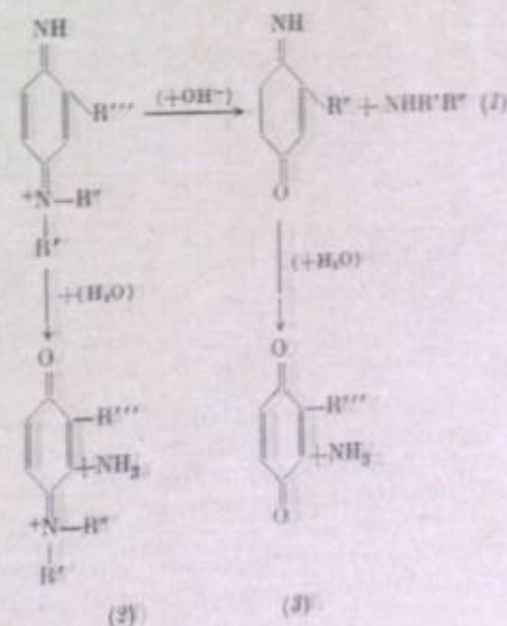


Рис. 2. Анодные поларограммы цветных провлекших веществ, полученные на ртутном капельном электроде.

1 — pH=8,25, 2 — pH=10,5. А — *N,N*-диэтил-*p*-фенилендиамин (ЦПВ-1); Б — *N*-этил-*N*-(β-оксиэтил)-*p*-фенилендиамин (ЦПВ-2); В — *N,N*-диэтил-*p*-толуилдиамин (СД-2); Г — *N*-этил-*N*-(β-метансульфамил-этил)-*p*-толуилдиамин (СД-3).

продуктов окисления *N,N*-замещенных *p*-фенилендиамин обычно связывают с дезаминирующим действием OH-группы. По Тонгу [8], последующие реакции хинондимина в щелочной среде возможны по следующей схеме:



По нашим данным, реакция 3 — потеря второй аминогруппы с образованием хинона — в данных условиях не имеет места. Подтверждение двух других реакций — 1 и 2 — нами основано на следующих опытах. При изучении влияния температуры на высоту первого и второго пиков

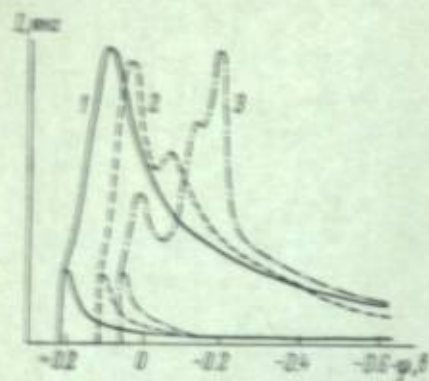


Рис. 3. Катодные осциллограммы продуктов окисления *N,N*-диэтил-*p*-фенилендиамина (ЦПВ-1).

1 — бура и борная кислота, pH=8.0; 2 — бура и борная кислота, pH=9.0; 3 — бура и NaOH, pH=10.5.

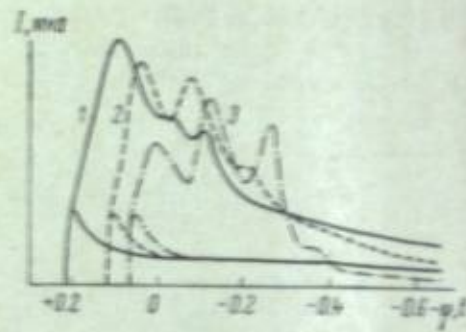


Рис. 4. Катодные осциллограммы продуктов окисления *N*-этил-*N*-(β-окситил)-*p*-фенилендиамина (ЦПВ-2).

1 — бура и борная кислота, pH=8.0; 2 — бура и борная кислота, pH=9.0; 3 — бура и NaOH, pH=10.5.

при pH=8.0 было замечено, что при повышении температуры наблюдается значительный рост второго пика, однако образования третьего пика не происходит. Вместе с тем, если бы происходила последовательная реакция (3), то при достаточной концентрации хинонмоноимина на

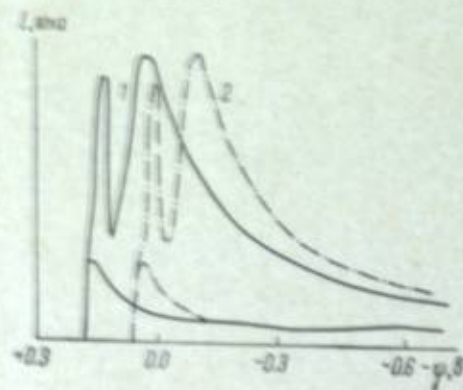


Рис. 5. Катодные осциллограммы продуктов окисления *p*-фенилендиамина.

1 — бура и борная кислота, pH=8.0; 2 — бура и NaOH, pH=10.5.

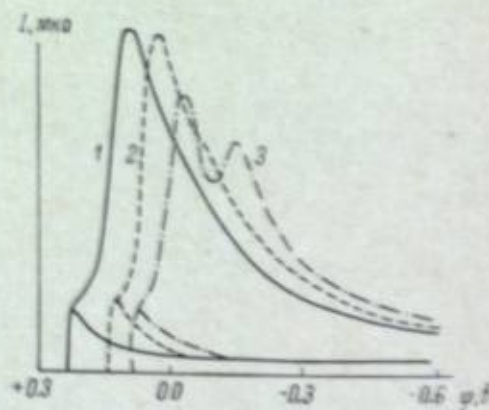


Рис. 6. Катодные осциллограммы продуктов окисления *N,N*-диэтил-*p*-толуиленамина (CD-2).

1 — бура и борная кислота, pH=8.0; 2 — бура и борная кислота, pH=9.0; 3 — бура и NaOH, pH=10.5.

осциллограмме должен был бы появиться третий пик. Таким образом, появление и рост третьего пика связаны, вероятно, с параллельной реакцией 2 — образованием диалкилхинонмоноимина.

Накопление в растворе при окислении диэтил-*p*-фенилендиамина ионов *p*-аминофенола было установлено по совпадению потенциала пика на катодной осциллограмме *p*-аминофенола с потенциалом второго пика продуктов окисления цветного проявляющего вещества ЦПВ-1. Последую-

щие изменения первичных продуктов окисления в щелочной области характерны для *N,N*-замещенных *p*-фенилендиамина.

Исходный незамещенный *p*-фенилендиамин или его тетразамещенные аналоги таких изменений не дают. Кроме того, для тетраалкил-*p*-фенилендиамин потенциал полуволны не зависит от pH. На рис. 5 приведены катодные осциллограммы *p*-фенилендиамина (при pH, равном 8.0 и 10.5). Введение некоторых заместителей в аминогруппу и особенно в бензольное ядро (в третье положение) изменяет скорость дезаминирования первичных продуктов окисления проявляющего вещества. Показанные на рис. 6 катодные осциллограммы *N,N*-диэтил-*p*-толуиленамина наглядно иллюстрирует это явление.

Выводы

1. Установлен единый механизм окисления *N,N*-замещенных *p*-фенилендиамина с отдачей двух электронов и образованием хинондиамина в интервале pH=7.2÷10.5.
2. Пропорциональность, установленная между концентрацией вещества в растворе и высотой полярографической волны, позволяет полярографический метод применять при анализе цветных проявляющих веществ.
3. Потенциал полуволны и высота полярографической волны находятся в тесной связи с характеристикой активности проявляющего вещества в отношении цветного проявления.
4. Установлены интервалы pH, характер и возможные последующие реакции первичных продуктов окисления *N,N*-замещенных *p*-фенилендиамина.
5. Показано влияние строения проявляющих веществ и характера замещающих групп на скорость и направление реакций дезаминирования этих соединений.
6. Катодная осциллограмма продуктов окисления проявляющего вещества может служить качественной характеристикой данного соединения (его осциллополярографическим спектром).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] L. Michaelis, E. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 1481.
- [2] К. С. Ляликов, Докл. АН СССР, 1950, 75, 59.
- [3] L. Michaelis, M. P. Shubert, S. Granick, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1981.
- [4] L. Tong, M. C. Glesmann, Photogr. Sci. Engng., 1964, 8, 319.
- [5] R. L. Bent a. oth., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3100.
- [6] B. Vlček, Collection, 1960, 25, 688.
- [7] W. Jaenicke, H. Hoffman, Z. Electrochemie, 1962, B66, 803.
- [8] L. Tong, J. Phys. Chem., 1954, 58, 1090.

В. М. ГОРОХОВСКИЙ, Н. М. КУЗОВЕНКО, В. К. БЕЛОГЛАЗОВА

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЯВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРАХ ПРОЯВИТЕЛЯ

Осциллополярографический метод определения проявляющих веществ в растворах проявителей представляет практический интерес для разработки непрерывных методов контроля процесса проявления кинофото-материалов. Он позволяет автоматизировать проводимый анализ и тем самым облегчает создание систем, обеспечивающих постоянный состав проявляющих растворов во время работы.

Таблица 1

Зависимость высоты анодного пика от концентрации метола в метоловом проявителе Н-1

Концентрация метола, г/л	I_{pa} , мка	$K = \frac{I_{pa}}{C}$
1	26,9	0,925
2	56	0,965
4	110	0,950
7	162	0,930
8	187	0,920
9,4	216	0,925

По сравнению с потенциометрическими и другими химическими методами проявителей осциллополярографический метод определения проявляющих веществ имеет определенные преимущества для применения в производственных условиях [1]. Он дает возможность проводить одновременное определение двух проявляющих веществ в растворе, если они имеют различные осциллополярографические характеристики (высоты и потенциалы анодных и катодных пиков), без их предварительного разделения трудоемкими экстракционными методами, при этом сам анализ может быть выполнен быстро — в пределах нескольких минут. Кроме того, если используемый датчик (платиновый электрод и электрод сравнения) поместить в рабочий раствор проявителя, то можно непрерывно контролировать его состав непосредственно в баках проявочных машин без предварительного отбора пробы для анализа.

В настоящей работе для осциллополярографического определения проявляющих веществ использовался импульсный электроннолучевой вольтрограф ЭИИИ-5 [2] со стационарным платиновым дисковым электродом (0,5 мм²). В каждом опыте электрод после очистки поляризовался несколькими импульсами, в процессе наложения которых высоты пиков могли измениться из-за необратимого характера деполяризации электрода в промежутке между импульсами. В связи с этим высоты пиков или оставались неизменными или уменьшались в течение 5—10 импульсов, а затем оставались неизменными. Поэтому измерение высоты пиков в одном опыте возможно проводить двумя способами — либо путем регистрации высоты пика при первом импульсе, либо регистрацией при последующих импульсах, после того как высота становится неизменной (на площадке).

При наличии в проявителе одного проявляющего вещества, например метола в метоловом проявителе Н-1, наблюдается хорошо выраженный анодный пик (рис. 1, а), высота которого пропорциональна концентрации метола в проявителе, как это можно видеть из данных, приводимых в табл. 1.

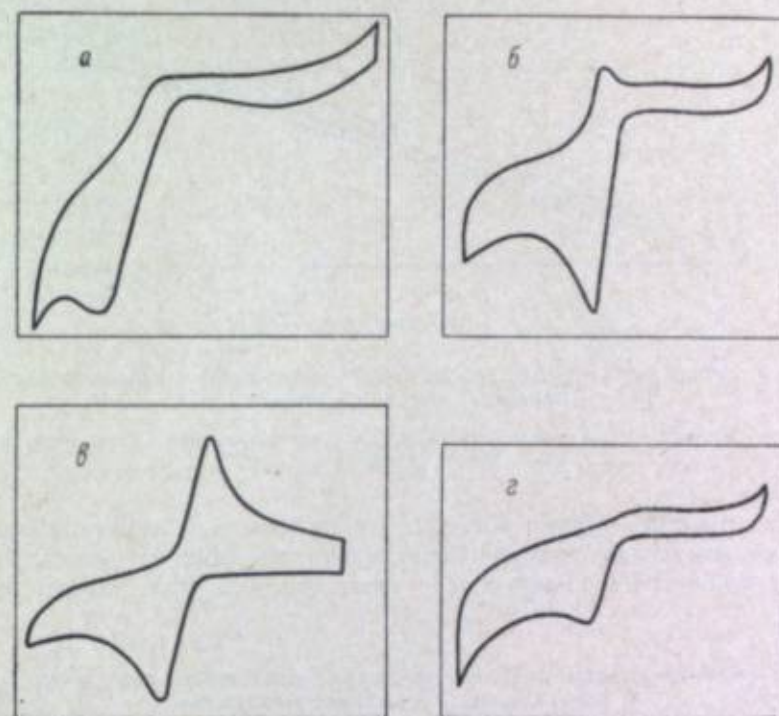


Рис. 1. Осциллополярограммы проявляющих веществ на фоне проявителей.

$u^{\infty} = -1,1$ в; $u^{\infty} = 1,31$ в; $t_{0,1} = 12$ сек.; $v_d = 1,12$ в/сек. (1-й импульс), а — метол (4 г/л) в метоловом проявителе Н-1; б — метол (5 г/л) и пирогаллол (3 г/л) в метолпирогаллоловом проявителе; в — метол (5 г/л) на фоне от метолпирогаллолового проявителя; г — пирогаллол (3 г/л) на фоне от метолпирогаллолового проявителя.

Другая картина наблюдается при осциллополярографическом определении проявляющих веществ в дубящем метолпирогаллоловом проявителе следующего состава.

Метол	5 г
Пирогаллол	3 »
Сульфит натрия безводный	5 »
Сода безводная	100 »
Сульфат натрия кристаллический	90 »
Тиосульфат натрия кристаллический	10 »
Бромистый калий	4 »
Вода	До 1 л

Осциллополярограмма данного проявителя имеет одну пару анодно-катодных пиков, показанных на рис. 1, г. Если в проявителе содержится лишь одно проявляющее вещество — метол, то на осциллополярограмме наблюдается пара анодно-катодных пиков с $E_{pa} = -0,34$ в, $E_{pk} = -0,27$ в (рис. 1, в). При наличии в проявителе лишь одного пирогал-

лола на осциллополюрограмме наблюдается один анодный пик с $E_{pa} = -0.26$ в (рис. 1, б).

В соответствии с указанным на осциллополюрограмме метолпирогаллолового дубящего проявителя катодный пик отвечает катодному пику

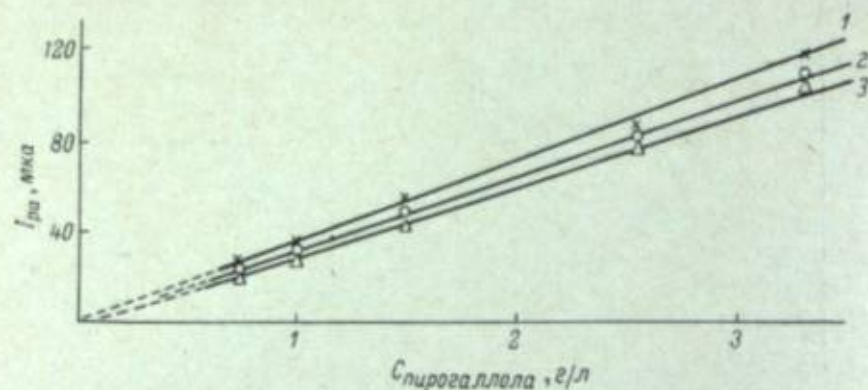


Рис. 2. Зависимость I_{pa} от концентрации пирогаллола на фоне от метолпирогаллолового проявителя.

$u^{\infty} = -1.1$ в; $u^{\infty} = 1.31$ в; $\tau_f = 1.12$ в/сек.; $t_{el} = 12$ сек. Крестики — 1, 0—2; треугольники — 3-й импульс.

метола, а анодный — сумме анодных пиков метола и пирогаллола. Поскольку осциллополюрограмма пирогаллола на фоне от метолпирогаллолового проявителя имеет только один анодный пик, можно предпо-

Таблица 2

Относительные поправки (δI_p) для определения метола и пирогаллола в свежеприготовленном метолпирогаллоловом проявителе

Содержание метола и пирогаллола в проявителе, г/л	1-й импульс		Площадна (2-й или 4-й импульс)	
	δI_{pk}	δI_{pa}	$\delta I_{pkн}$	$\delta I_{paн}$
Пирогаллол ≥ 2 Метол ≥ 4	1.1	0.95	1.0	0.9
Пирогаллол ≤ 2 Метол ≥ 4				
Пирогаллол ≥ 2 Метол ≤ 4	1.3	1.1	1.25	1.1
Пирогаллол ≤ 2 Метол ≤ 4				
В среднем . . .	1.15	1.0	1.1	1.0

лагать, что по высоте катодного пика метолпирогаллолового проявителя можно будет определить концентрацию метола, а затем рассчитать анодный пик метола и по разности суммарного анодного пика метолпирогаллолового проявителя и анодного пика метола рассчитать анодный пик пирогаллола и соответственно концентрацию пирогаллола.

На основании этих данных были построены графики зависимости величины анодного пика от концентрации пирогаллола (рис. 2). Аналогичные графики для катодного и анодного пиков метола приведены на рис. 3.

Для проверки разработанного расчетного метода определения метола и пирогаллола в метолпирогаллоловом проявителе были приготовлены

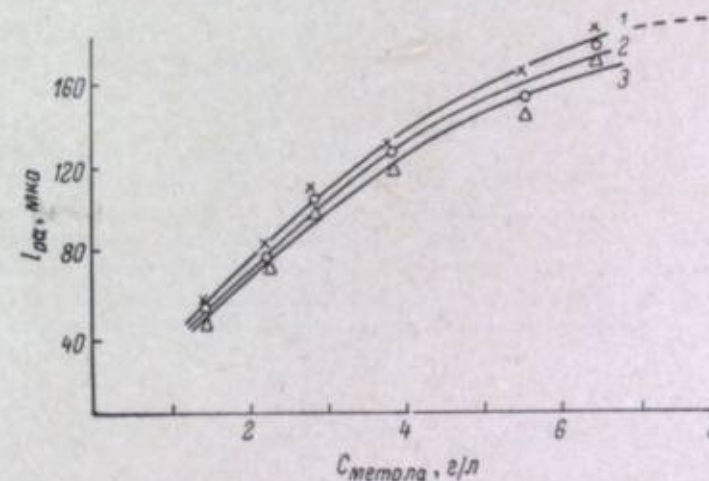
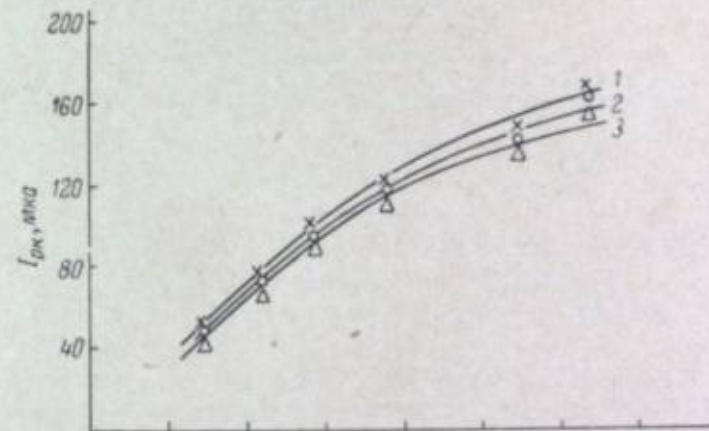


Рис. 3. Зависимость высот пиков от концентрации метола на фоне от метолпирогаллолового проявителя.

$u^{\infty} = -1.1$ в; $u^{\infty} = 1.31$ в; $\tau_f = 1.12$ в/сек.; $t_{el} = 12$ сек. Крестики — 1, 0—2; треугольники — 3-й импульс.

проявляющие растворы с различным соотношением концентраций метола и пирогаллола, и непосредственно на экране осциллографического полярографа определялись высоты их пиков. В результате обработки данных были рассчитаны абсолютные и относительные отклонения наблюдаемых высот катодного и анодного пиков от вычисляемых по калибровочным кривым высот пиков. При этом для получения исправленных значений концентрации метола и пирогаллола величину катодного и анодного пиков необходимо помножить на соответствующую величину относительной поправки, приводимую в табл. 2.

Величина поправки зависит от соотношения концентрации метола и пирогаллола в проявителе и в среднем (при отсутствии данных о приблизительном составе проявителя) для катодного пика составляет 1.15.

Можно полагать, что описанный осциллополюрографический метод определения концентрации метола и пирогаллола в свежеприготовленных растворах проявителя дает ошибку определений около $\pm 10\%$.

ЛИТЕРАТУРА

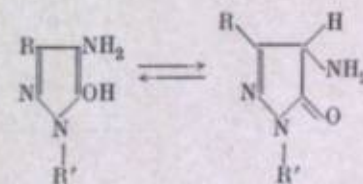
- [1] S. Greyf, L. Roosens, *Photogr. Korr.*, 1964, 100, № 9, 143.
- [2] Р. Ш. Нигматуллин, А. И. Мирошников, А. А. Ключков. Теория и практика полюрографического анализа. Изд. АН Молд. ССР, Кишинев, 1962, стр. 296.

В. М. ГОРОХОВСКИЙ, Н. М. КУЗОВЕНКО, М. С. ХАЙКИН,
В. К. БЕЛОГЛАЗОВА

ОСЦИЛЛОПОЛЮРОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 3-АЛКИЛ-4-АМИНОПИРАЗОЛОНОВ (5) И ИХ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В соответствии с имеющимися данными [1, 2] можно считать, что фотографическая активность проявляющих веществ может быть оценена с помощью полюрографических методов. Бент, Тертл и другие [3, 4] при полюрографическом исследовании производных *n*-фенилендиамина показали связь их полюрографических характеристик со скоростью проявления. Для большинства производных *n*-фенилендиамина соблюдается линейная зависимость между логарифмом скорости проявления и $E_{1/2}$. Гороховским и Кузовенко [5] на примере простейших фенолов и аминифенолов показана возможность применения многоимпульсной осциллополюрографии при постоянном напряжении для качественной характеристики их проявляющей способности.

Представляло интерес использовать осциллополюрографический метод для исследования некоторых 4-аминопиразолонов (5), применяемых в качестве проявляющих веществ для обработки ядерных фотоматериалов [6, 7]. В растворе этих веществ имеет место равновесие



где R — CH₃ или CONH₂, а R' — H, алкил или арил.

В настоящей работе были изучены растворы, содержащие 0.25 М исследуемых проявляющих веществ и 0.2 М сульфата натрия (рН = 7.5 ± ± 0.5), путем получения с помощью прибора ЭЛП-3 осциллополюрограмм на ртутном капельном электроде ($m^{1/2} = 1$) с нормальным каломелевым электродом в качестве электрода сравнения [8]. Осциллополюрограммы исследованных проявляющих веществ, полученные при параметрах $u^+ = -0.5$ в, $u^- = 1.0$ в, $v_1 = 40$ в/сек., имеют анодно-катодные пики, характерные для обратимого или квазиобратимого процесса (рис. 1). Потенциалы пиков E_{pk} , E_{pa} и разность потенциалов пиков ΔE_{pa} , а также высоты пиков зависят от электронного характера радикалов R и R' в исследованных веществах, как это показано в приводимой ниже таблице.

Потенциалы пиков (в вольтах) при разных радикалах

R	R'	-E _{pk}	-E _{pa}	ΔE _{pk}	lg v _t *
CH ₃	H	0.47	0.14	0.33	-1.04
CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	0.61	0.31	0.3	-0.92
CH ₃	Δ-C ₆ H ₁₁	0.52	0.31	0.26	0.95
CH ₃	C ₆ H ₅	0.51	0.37	0.15	-0.47
CH ₃	o-CH ₃ C ₆ H ₄	0.50	0.31	0.19	-0.80
CH ₃	m-CH ₃ C ₆ H ₄	0.52	0.32	0.20	-0.82
CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	0.56	0.36	0.20	-0.80
CH ₃	o-ClC ₆ H ₄	0.50	0.34	0.16	-0.65
CH ₃	p-ClC ₆ H ₄	0.50	0.35	0.15	-0.47
CH	o-SO ₂ HC ₆ H ₄	0.49	—	—	-1.00
CH ₃	m-SO ₂ HC ₆ H ₄	0.51	0.31	0.20	-0.80
CH ₃	p-SO ₂ HC ₆ H ₄	0.47	—	—	-0.85
CONH ₂	C ₆ H ₅	0.54	0.22	0.32	-1.38

* $v_t = \left(\frac{1}{t_{cp}}\right)_{t=const}$ где t_{cp} — время проявления Кипонегатива-АМ до $\tau = 0.65$ [7].

3-метил-4-аминопиразолон (5) имеет слабо выраженный катодный пик, анодный же пик сливается со ртутным, а у его 1-замещенных наблюдаются более четко выраженные пики, как правило, сдвинутые в более отрицательную область. При этом наибольшее смещение потенциалов имеет место у пиков 1-*n*-гексил-3-метил-4-аминопиразолон (5). Разность потенциалов ΔE_{pk} уменьшается у аминопиразолонов в ряду R': H > алкил > арил при R = CH₃. При

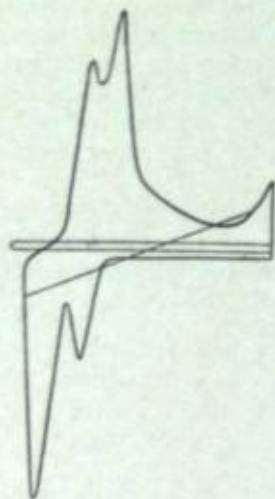


Рис. 1. Осциллограмма раствора хлоргидрата 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолон (5) (0.25 М) на фоне 0.2 М раствора сульфата натрия.

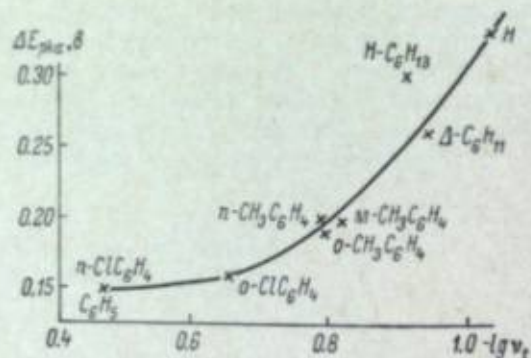


Рис. 2. График зависимости разности потенциалов анодного и катодного пиков (ΔE_{pk}) от логарифма скорости проявления 3-метил-4-аминопиразолонов (5) с различными заместителями в положении 1.

$u^{\infty} = -0.75$ в; $u^{\infty} = 1.3$ в;
 $v_t = 52$ в/сек.

введении заместителей в фенильный остаток 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолон (5) ΔE_{pk} несколько увеличивается. Замещение метильной группы в 3-положении на более электроотрицательную карбамидогруппу также увеличивает разность потенциалов.

Сравнение ΔE_{pk} и скорости проявления соответствующих 4-аминопиразолонов (5) показало, что зависимость ΔE_{pk} выразится кривой, представленной на рис. 2. Из данной кривой можно видеть, что умень-

шению ΔE_{pk}, т. е. возрастанию обратимости электрохимической реакции, соответствует увеличение скорости реакции проявления.

На основании рассмотренных выше экспериментальных данных можно считать, что при осциллополиграфическом изучении проявляющих веществ кривые $I=f(E)$, получаемые методом многих импульсов на ртутном капельном электроде, могут дать не только качественную (наличие или отсутствие обратимых анодно-катодных пиков), но и количественную (ΔE_{pk}) информацию о проявляющей способности исследуемых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К. Меез. The Theory of the Photographic Process, N. Y., 1954, p. 332.
- [2] В. С. Чельцов, С. А. Бонгард. Цветное проявление. Изд. «Искусство», М., 1958, стр. 36.
- [3] R. L. Bent, J. Dessloch, D. Glass, T. James, P. Vittun, A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3100.
- [4] I. R. Thirtle, Photogr. Sci. Techn., 1956, 3, 2, 66.
- [5] В. М. Гороховский, Н. М. Кузавенко, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 149.
- [6] С. С. Вогомолов, Т. И. Крестовникова, М. С. Khaikin, I. I. Levkoyev, V. A. Koukhtin, Pre-Prints Intern. Conf. nucl. Photogr. Geneva, 1964, 5, 1.
- [7] М. С. Хайкин, Д. Б. Шамильская, И. И. Левкоев, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 12.
- [8] Р. Ш. Нигматуллин. Теория и практика полярографического анализа. Изд. АН Молд. ССР, Кишинев, 1962, стр. 129.

В. М. ГОРОХОВСКИЙ, Н. М. КУЗОВЕНКО, Д. Б. ШАМИЛЬСКАЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОХРАНЯЕМОСТИ АМИНОПИРАЗОЛОНОВОГО ПРОЯВИТЕЛЯ ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Проведенное исследование [1] показало, что по мере хранения свеже-приготовленных проявляющих растворов (парааминофеноловых, гидрохиноновых и др.) происходит уменьшение и полное исчезновение их обратимых анодно-катодных пиков, определяемых осциллополярографическим методом. Для большинства исследованных проявителей в начале хранения наблюдается возрастание, а затем уменьшение высоты этих пиков, причем замечена определенная связь их с фотографической активностью проявителей, определяемой степенью избирательного действия по Шеберстову [2]. У наиболее активных проявителей максимум высоты пиков, по-видимому, достигается быстрее, чем у менее активных проявителей. Поэтому можно считать, что полное исчезновение осциллополярографических пиков соответствует отсутствию проявляющих свойств у проявителя или, иначе говоря, полному необратимому химическому окислению проявляющего вещества. Данное положение было подтверждено в настоящем исследовании на примере проявителя, приготовленного с хлоргидратом 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона (5) и имеющего следующий состав.

Проявляющее вещество	0.25 М
Сульфит натрия	0.04 М (I), 0.2 М (II) и 0.8 М (III)
Бромистый калий	0.02 М

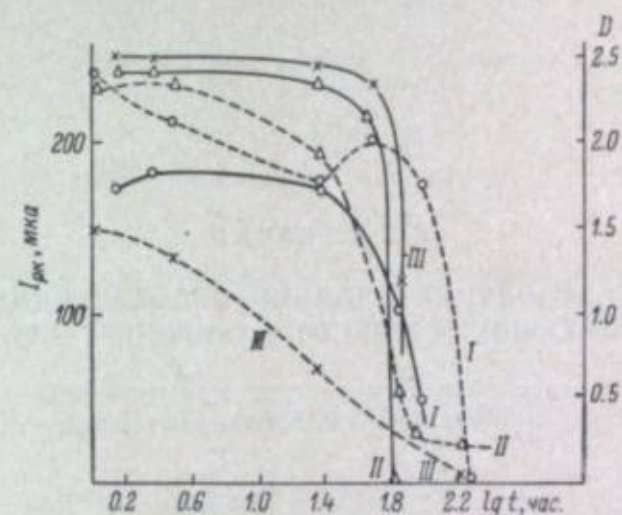
Приготовленные проявляющие растворы имели соответственно рН, равный 6.35 (I), 7.15 (II) и 8.15 (III). Все растворы сохранялись в одинаковых условиях, при температуре +20°C в закрытых колбочках в темноте. Для каждого опыта отбиралась свежая порция раствора, проводились определения его проявляющих свойств по методике, описанной в работе [4], и снимались осциллополярограммы. Осциллополярограммы получались на приборе ЭПП-3 с применением ртутного капельного электрода ($m^2=1$) и насыщенного каломельного электрода как электрода сравнения.

Исследование изменения высоты осциллополярографических пиков (катодного и анодного) хлоргидрата 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона (5) на фоне проявителей проводилось при $u^{\text{ан}}=-0.5$ в, $u^{\text{кат}}=1.0$ в, $\omega_2=40$ в/сек.

Результаты выполненного исследования указывают на то, что максимальная высота пиков вследствие высокой активности аминопиразолонового проявителя, по-видимому, достигается в первые же минуты после приготовления проявителя. При этом высоты пиков в первые десять

часов хранения проявителя лишь незначительно уменьшаются, при более же длительном хранении (в основном через сутки) они падают.

Как можно видеть из экспериментальных данных, показанных на рисунке, наблюдается симбатное изменение высоты катодного пика при



Экспериментальные кривые зависимости высоты катодного пика $I_{\text{кк}}$ проявителей с хлоргидратом 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона (5) (пунктирные линии) и оптической плотности проявленного изображения $D_{\text{н}}$ (сплошные линии) при различной продолжительности хранения проявляющих растворов (I).

хранении исследованных проявляющих растворов с аминопиразолоном (5) и их фотографической активности, определяемой оптической плотностью проявленного изображения $D_{\text{н}}$ при определенном количестве освещения.

Таким образом, экспериментально показано, что сохраняемость проявляющих растворов может устанавливаться по соответствующему изменению их анодно-катодных пиков, определяемых осциллополярографическим методом.

ЛИТЕРАТУРА

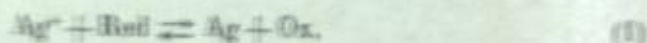
- [1] В. М. Гороховский, Н. М. Пономарева, Г. К. Будников, Тр. НИКФИ, 1960, 37, 71.
- [2] В. И. Шеберстов. Химия проявителей и проявления. Изд. П. Госкиноиздат, М., 1941.
- [3] М. С. Хайкин, Г. В. Дерстуганов, И. И. Левкоев, В. А. Кухтин, Д. Б. Шамильская, Тр. НИКФИ, 1960, 37, 17.
- [4] В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, М. С. Хайкин, В. К. Белоглазова, настоящий сборник, стр. 137.

III. РОЛЬ КОМПОНЕНТОВ ПРОЯВИТЕЛЕЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОЯВЛЕНИЯ

К. П. ФАЕРМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АНТИВАКРИМОННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС ПРОЯВЛЕНИЯ

В основе процесса образования вуали при фотографическом проявлении лежит та же реакция восстановления ионов серебра проявляющим веществом:



что и при проявлении скрытого изображения. Различие состоит в том, что серебряные частицы скрытого изображения катализируют реакцию (1), в то время как образование вуали является следствием протекания этой реакции в отсутствие катализатора.

Давно известно антивакримонное действие бромистого калия, обычно входящего в состав проявителя. Механизм этого действия должен быть различным в зависимости от того, образуется ли вуаль в результате непосредственной реакции проявляющего вещества с ионами серебра, входящими в состав кристаллической решетки твердой фазы, или же реакция происходит в растворе вблизи поверхности эмульсионных кристаллов. В последнем случае растворение галогенида серебра в проявителе должно непременно предшествовать процессу его восстановления.

В первом случае объяснение действия бромистого калия следует искать в таких производимых им изменениях свойств поверхности кристаллов бромистого серебра, которые могут быть причиной уменьшения их реакционной способности. Например, усиление адсорбции ионов брома на поверхности кристаллов бромистого серебра может вызвать уплотнение адсорбционного слоя и увеличить его отрицательный потенциал. Это в свою очередь, может затруднить доступ проявляющего вещества к ионам серебра в кристаллической решетке.

Во втором случае действие бромистого калия естественно приписать производимому им уменьшению концентрации ионов серебра в растворе вблизи поверхности кристаллов бромистого серебра, приводящему к замедлению реакции (1).

В настоящее время известен ряд органических веществ, введение которых в состав проявителя приводит к уменьшению вуали. Все эти вещества представляют собой слабые кислоты или амфолиты, анионы которых образуют с ионами серебра малорастворимые соединения. Эти соединения обладают различной растворимостью, иногда большей, иногда же меньшей, чем растворимость бромистого серебра. Взаимодействуя с кристаллами бромистого серебра, эти вещества адсорбируются на их поверхности, вытесняют с нее ионы брома и при достаточной концентрации, возможно, даже покрывают ее слоем соответствующего соединения

серебра. На нем в свою очередь могут адсорбироваться анионы или молекулы этих веществ [1—3].

Вместе с тем эти же вещества, присутствуя в проявителе, не могут не оказывать влияния на концентрацию ионов серебра вблизи поверхности эмульсионных кристаллов, действуя совершенно так же, как бромистый калий. Вследствие того что все эти вещества представляют собою слабые кислоты или амфолиты, концентрация ионов серебра в насыщенном растворе их серебряных солей зависит не только от реакции



но и от одновременно протекающей реакции



Поэтому наряду с величиной произведения растворимости она определяется еще и величиной pH раствора.

Для выражения этой зависимости В. А. Павлова [4] предложила уравнение

$$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L_{\text{AgA}} + \frac{L_{\text{AgA}}}{K_{\text{a}}} C_{\text{H}^+} + \frac{L_{\text{AgA}} \cdot K_{\text{b}}}{K_{\text{a}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{H}^+}^2}, \quad (4)$$

где L_{AgA} — произведение растворимости серебряной соли; K_{a} и K_{b} — константы кислотной и основной диссоциации соответствующего амфолита; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — ионное произведение воды; C_{H^+} — концентрация ионов водорода в растворе.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные о концентрациях ионов серебра в насыщенных водных растворах соответствующих серебряных солей при различных значениях pH. Значения констант стабилизаторов и их серебряных солей заимствованы из наших предшествующих работ [1, 2, 4].

Из этих данных видно, что не только концентрация ионов серебра в насыщенных растворах этих солей изменяется с изменением pH раствора, но при этом изменяется и последовательность их возрастания или убывания (табл. 2).

Если скорости восстановления проявителем солей серебряных соединений веществ, указанных в табл. 2, будут изменяться в той же последовательности, что и концентрации ионов серебра в их насыщенных водных растворах, и если с изменением pH реакционной смеси последовательность скоростей восстановления будет изменяться так же, как последовательность концентраций ионов серебра, то это будет означать, что растворение является неизменной промежуточной стадией процесса восстановления.

Здесь будут вкратце описаны опыты, поставленные автором совместно с В. В. Митрофановым, для проверки этого соображения.

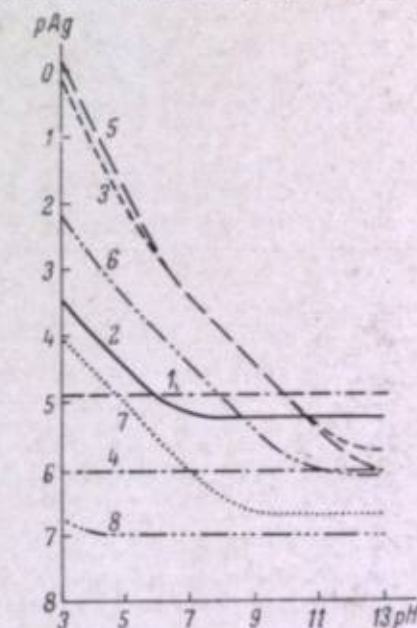


Рис. 1. Зависимость $p\text{Ag}$ от $p\text{H}$ в водных растворах серебряных солей.

1 — для хлористоводородной кислоты; 2 — 5-х. глз-1-окси-1,3,4-триазолидолина; 3 — бензимидазола; 4 — бромистоводородной кислоты; 5 — 2-метилбензимидазола; 6 — 5-нитробензимидазола; 7 — бенотриазола; 8 — фенилмеркапто-тетразола.

№ п. п.	Вещество	T, °C	pK _к	pK _о	pL _{AgA}	-lg [Ag ⁺] при pH, равном										
						3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Хлористоводородная кислота	25	6.49	11.82	9.90	3.47	4.01	4.51	4.96	4.89	5.25	5.26	5.26	5.26	5.26	5.26
2	5-Метил-7-оксис-1,3,4-триазо-индолин	18	11.70	8.57	10.52	0.19	1.17	2.12	2.85	4.89	4.40	5.36	5.66	5.66	5.66	5.66
3	Бензидазол	25	11.48	7.82	12.41	0.12	0.89	1.86	2.77	3.96	4.46	5.44	5.85	5.85	5.85	5.85
4	Бромистоводородная кислота	25	10.31	10.39	12.21	2.20	2.89	3.44	3.96	4.96	5.44	6.06	6.11	6.11	6.11	6.11
5	2-Метилбензидазол	25	8.30	4.55	13.40	4.05	4.55	5.05	5.55	6.06	6.06	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
6	5-Нитробензидазол	18	3.34	—	14.03	6.77	6.96	7.01	7.01	7.02	7.02	7.02	7.02	7.02	7.02	7.02
7	Бензотриазол	20	—	—	15.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	Фенилмеркаптотетразол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	Иодистоводородная кислота	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Подвергавшиеся восстановлению суспензии серебряных солей антиуалирующих веществ приготавливались быстрым сливанием 10 см³ 0.004 М раствора AgNO₃ с 20 см³ 0.002 М раствора антиуалирующего вещества, содержащего 0.02% очищенной по Лёбу желатин. Ее присутствие обеспечивало необходимую устойчивость суспензии при смешивании ее с проявителем.

Для восстановления суспензии при pH=10.6 применялся проявитель следующего состава: метод — 1г, Na₂SO₃ (93%) — 28 г, гидрохинон — 5 г, Na₂CO₃ — 19.5 г, KBr — 1 г, вода — до 1 л. К 15 мл суспензии серебряной соли, помещенным в кювету фотоколориметра ФЭК-М, при энергичном перемешивании быстро приливалось 1 мл этого проявителя и измерялось нарастание оптической плотности реакционной смеси во времени, вызываемое образованием суспензии металлического серебра. На рис. 2 приведены результаты этих опытов. Последовательность скоростей реакций оказалась соответствующей последовательности растворимостей серебряных солей изучавшихся веществ при этом значении pH раствора.

Аналогичные опыты были произведены при pH=5. Использовался проявитель состава: амидол — 1.08 г, NaSO₃ (93%) — 6.75 г, уксусная кислота — 0.05 М, вода — до 1 л. К 10 мл суспензии приливалось 5 мл этого проявителя.

Как выяснилось в процессе исследования, очень важно обеспечить постоянство pH реакционной смеси во время протекания реакции. При pH=10.6 это достигалось присутствием в растворе достаточного количества соды. Чтобы достигнуть этого при pH=5, пришлось готовить 0.004 М раствор AgNO₃, смешивая 1 мл 0.04 М раствора AgNO₃ с 9 мл 0.2 М ацетатного буфера с pH=5.

На рис. 3 приведены результаты этих опытов. Из рисунка видно, что последовательность скоростей восстановления при pH=5 иная, чем при pH=11.6, и именно такая же, как и последовательность концентрации [Ag⁺] в насыщенных водных растворах серебряных соединений антиуалирующих веществ при этом значении pH.

Ранее было показано, что между кристаллами бромистого серебра и растворенными в воде антиуалирующими веществами может происходить реакция замещения ионов брома в адсорбционном и поверхностном слоях кристаллической решетки ионами этих веществ [1—3]. В результате кристаллы бромистого серебра покрываются как бы оболочкой сере-

Таблица 2

Уменьшение [Ag ⁺]	pH=5.5		pH=10.4	
	1	2	1	2
1	2-Метилбензидазол.	1	Ста-соль.	1
2	Бензидазол.	2	Бензидазол.	2
3	5-Нитробензидазол.	3	2-Метилбензидазол.	3
4	Ста-соль.	4	AgBr.	4
5	Бензотриазол.	5	5-Нитробензидазол.	5
6	AgBr.	6	Бензотриазол.	6
7	Фенилмеркаптотетразол.	7	Фенилмеркаптотетразол.	7

бряной соли стабилизатора, которая в свою очередь может адсорбировать избыточные анионы стабилизатора или образовывать с ними комплексные соединения.

Если нечто подобное имеет место при взаимодействии присутствующих в проявителе антиуалирующих веществ с кристаллами бромистого серебра проявляемого эмульсионного слоя, то это должно отразиться на скорости восстановления их проявителем.

Поэтому были поставлены опыты восстановления проявителем золь бромистого серебра, в которые за некоторое время до приливания к ним проявителя вводились различные количества антиуалирующих веществ.

В случае проявления проявителем Чибисова (pH=10.6) к 15 мл золь добавлялся 1 мл раствора антиуалирующего вещества, смесь оставлялась в термостате на 15 мин. при +25° С, после чего приливался 1 мл проявителя. В случае же амидолового проявителя 1 мл раствора стабилизатора приливался к 10 мл золь AgBr и после выдерживания в течение 15 мин. при +25° С к смеси приливалось 5 мл проявителя. Результаты этих опытов приведены в табл. 3 и 4. Числа в таблицах указывают отношение скорости восстановления золь AgBr в присутствии антиуалирующих веществ к скорости восстановления того же золь в их отсутствии. Скорости выражались числом секунд, протекших до достижения оптических плотностей D, равных 0.4 и 0.7, при восстановлении золь, содержащих и не содержащих антиуалирующих веществ.

Из рассмотрения таблиц видно следующее.

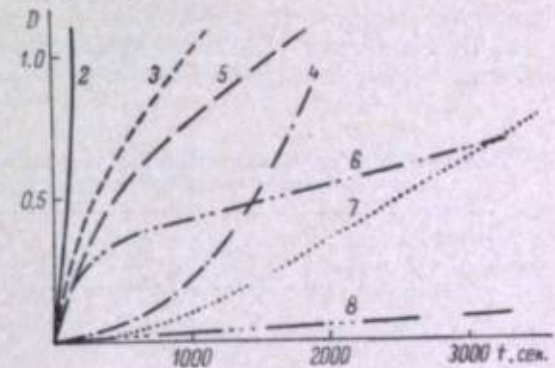


Рис. 2. Зависимость оптической плотности суспензий металлического серебра от времени восстановления золь серебряных солей антиуалирующих веществ проявителем при pH=10.6. Обозначения те же, что и на рис. 1.

1. Добавление к золю AgBr веществ, серебряные соли которых более растворимы, чем бромистое серебро, ускоряет восстановление золя проявителем.

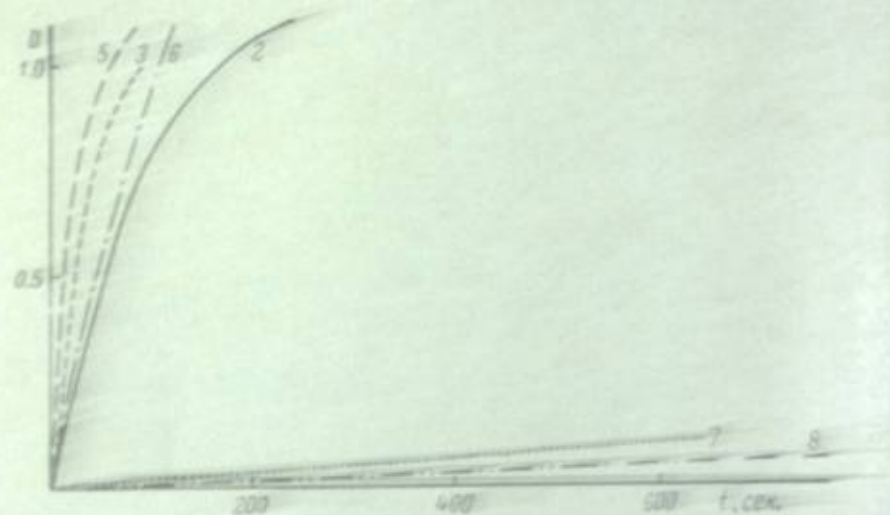


Рис. 3. Зависимость оптической плотности суспензий металлического серебра от времени восстановления золью и серебряных солей антиуалирующих веществ проявителем при pH=4.6.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

2. Если соответствующие серебряные соли менее растворимы, чем бромистое серебро, то происходит замедление восстановления.

3. В некоторых случаях добавление антиуалирующего вещества почти не оказывает влияния на скорость восстановления. Это происходит,

Таблица 3

Относительные изменения скоростей восстановления золью AgBr в присутствии различных концентраций антиуалирующих веществ (M), pH=4.6

Номер по табл. 1	Вещество	D	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
5	2-Метилбензимидазол	0.4	—	0.82	—	0.73	—
		0.7	—	0.78	—	0.70	—
3	Бензимидазол	0.4	—	1.00	—	0.99	0.75
		0.7	—	1.04	—	0.93	0.72
2	Ста-соль	0.4	—	1.13	—	0.76	—
		0.7	—	1.13	—	0.77	—
7	Бензотриазол	0.4	1.44	2.10	—	—	—
		0.7	1.41	2.04	—	—	—
8	Фенилмеркаптотетразол	0.4	—	1.46	1.82	—	—
		0.7	—	1.42	1.73	—	—

нение pH реакционной смеси изменяет эту последовательность так же, как последовательность растворимостей.

5. Увеличение концентрации антиуалирующих веществ в реакционной смеси ускоряет восстановление, если образуется соль, более растворимая, чем бромистое серебро, и замедляет его, если образующаяся серебряная соль антиуалирующего вещества менее растворима, чем бромистое серебро.

В недавно опубликованной работе автора совместно с М. И. Файштейн [5] было показано, что восстанавливаемость проявителем золью AgCl, AgSt (St — ста-соль) и AgBr при pH=9.6 уменьшается в той же последовательности, как и растворимость их. Ста-соль замедляет восста-

Таблица 4

Относительные изменения скоростей восстановления золью AgBr в присутствии различных концентраций антиуалирующих веществ (M), pH=10.6

Номер по табл. 1	Вещество	D	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
2	Ста-соль	0.4	—	0.82	—	0.73	—
		0.7	—	0.78	—	0.70	—
3	Бензимидазол	0.4	—	1.00	—	0.99	0.75
		0.7	—	1.04	—	0.93	0.72
5	2-Метилбензимидазол	0.4	—	1.13	—	0.76	—
		0.7	—	1.13	—	0.77	—
7	Бензотриазол	0.4	1.44	2.10	—	—	—
		0.7	1.41	2.04	—	—	—
8	Фенилмеркаптотетразол	0.4	—	1.46	1.82	—	—
		0.7	—	1.42	1.73	—	—

новление проявителем золя хлористого серебра тем в большей степени, чем больше избыток анионов в реакционной смеси.

Эти опыты, как и ранее описанные, указывают на несомненное существование связи между скоростью восстановления золью серебряных солей антиуалирующих веществ и золью бромистого и хлористого серебра в присутствии этих веществ с величинами растворимости этих соединений при заданных pH реакционной смеси и избытке анионов антиуалирующего вещества.

Процесс образования вуали при фотографическом проявлении принципиально ничем не отличается от процесса восстановления золью соединений серебра проявителем. Можно, следовательно, считать, что обнаруженные закономерности относятся и к процессу вуалеобразования. Но относятся ли они также и к процессу проявления скрытого изображения? Чтобы получить ответ на этот вопрос, были поставлены следующие опыты, выполненные Л. К. Гусевой.

Позитивная пленка МЗ-3 экспонировалась в соответствии с ГОСТом 2817-50 и проявлялась в метолгидрохиноновом проявителе с pH=10.6 и в амидоловом с pH=4.6. Состав первого проявителя (№ 1 по ГОСТу 2817-80) был тот же, что и в вышеописанных опытах. Состав амидолового: амидол — 2.5 г, сульфит натрия безводный — 10 г, лимонная кислота — 6 г, вода — до 1 л. Антиуалирующие вещества (бензотриазол и фенилмеркаптотетразол) вводились в состав растворов в различных концентрациях.

Выбор типа пленки обуславливался желанием избавиться от необходимости учитывать взаимодействие антиуалирующих веществ с sensi-

билизирующими красителями, адсорбированными на поверхности эмульсионных кристаллов. Наличие же ста-соли в этой пленке не могло иметь

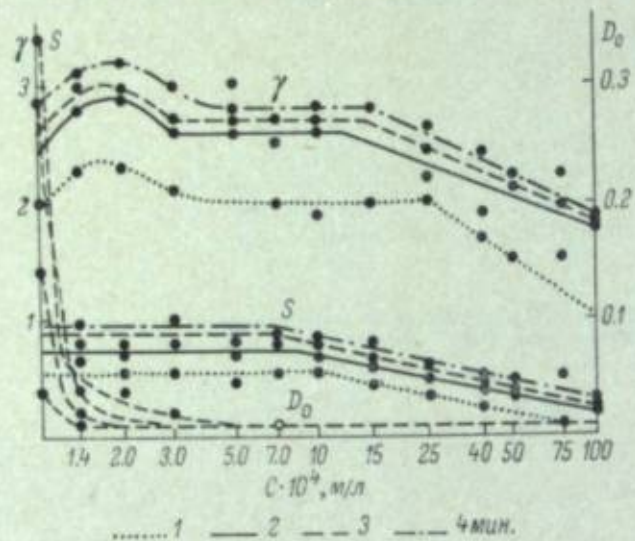


Рис. 4. Зависимость светочувствительности $S_{0.2}$, коэффициента контрастности γ и плотности вуали D_0 от концентрации бензотриазола при различном времени проявления проявителем № 1 ГОСТ 2817-50 с рН = 10,6 ($t = 25^\circ\text{C}$).

значения, так как ранее было установлено [6], что присутствие в проявителе ста-соли в небольших концентрациях никак не сказывается на процессе проявления.

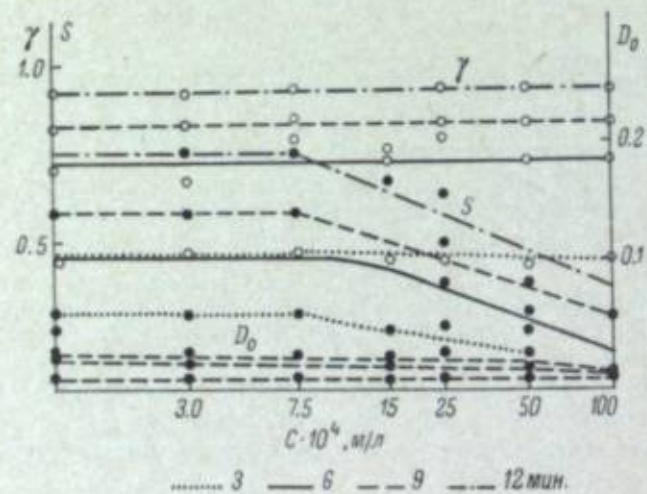


Рис. 5. Зависимость светочувствительности $S_{0.2}$, коэффициента контрастности γ и плотности вуали D_0 от концентрации бензотриазола при различном времени проявления амидоловым проявителем с рН = 4,6 ($t = 25^\circ\text{C}$).

Из табл. 1 и рис. 1 следует, что при рН = 10,6 бензотриазолат серебра при $+25^\circ\text{C}$ в 5 раз менее растворим, чем бромистое серебро, а при рН = 4,6 его растворимость, напротив, в 10 раз выше, чем у бромистого серебра. Это значит, что присутствующий в растворе проявителя бензотриазол

в первом случае может взаимодействовать с поверхностью эмульсионных кристаллов AgBr, вытесняя ионы брома и образуя на них бензотриазолат серебра, во втором же случае это не происходит. Соответственно можно ожидать, что в первом случае бензотриазол будет оказывать влияние на ход проявления, во втором же случае его присутствие сказываться не будет.

Эти соотношения, строго говоря, справедливы для водных растворов галогенидов серебра и серебряных солей активизирующих веществ. В наших опытах в растворах проявителя всегда присутствовал избыток активизирующего вещества, снижавший концентрацию ионов серебра у поверхности проявляемых кристаллов AgBr в степени, не поддающейся

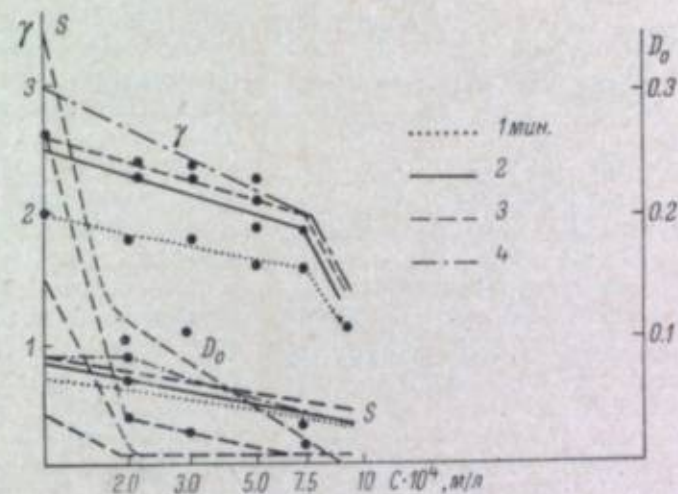


Рис. 6. Зависимость светочувствительности $S_{0.2}$, коэффициента контрастности γ и плотности вуали D_0 от концентрации фенилмеркантотетразола при различном времени проявления проявителем с рН = 10,6 ($t = 25^\circ\text{C}$).

точному учету. Приходилось при этом исходить из упрощенного и, конечно, грубого предположения, что изменения рН растворов, содержащих избыток анионов активизирующих веществ, изменяют концентрации ионов серебра так же, как в насыщенных водных растворах соответствующих солей.

К сожалению, мы не могли пользоваться при различных значениях рН одним и тем же проявляющим веществом. Все это следует иметь в виду, сопоставляя результаты наших опытов (рис. 4 и 5).

Рассмотрение данных рис. 4 показывает, что при рН = 10,6 изменение концентрации бензотриазола в проявителе от 0 до $10 \cdot 10^{-4}$ М практически не влечет за собой изменения светочувствительности. Дальнейшее увеличение концентрации бензотриазола вызывает постепенное уменьшение чувствительности, которая при концентрации $100 \cdot 10^{-4}$ М уменьшается в 2,5—3 раза. В то же время уже $1,4 \cdot 10^{-4}$ М бензотриазола вызывает резкое уменьшение величины вуали D_0 . При $C = 3 \cdot 10^{-4}$ М D_0 достигает минимального значения (0,01), и дальнейшее увеличение концентрации бензотриазола в проявителе не влечет за собой никаких ее изменений.

Что касается изменений коэффициента контрастности (γ), то небольшое возрастание его при малых концентрациях бензотриазола ($1,4 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ М) объясняется, вероятно, уменьшением плотностей в начальных участках характеристических кривых вследствие уменьшения вуали.

При увеличении же концентрации бензотриазола выше $10 \cdot 10^{-4}$ М начинается постепенное уменьшение γ .

Обращаясь к результатам опытов при рН=4.6 (рис. 5), мы видим, что введение бензотриазола в амидоловый проявитель с рН=4.6 в тех же концентрациях, в каких он вводился в метолгидрохиноновый проявитель с рН=10.6, не оказывает влияния ни на D_0 , ни на γ , что находится в со-

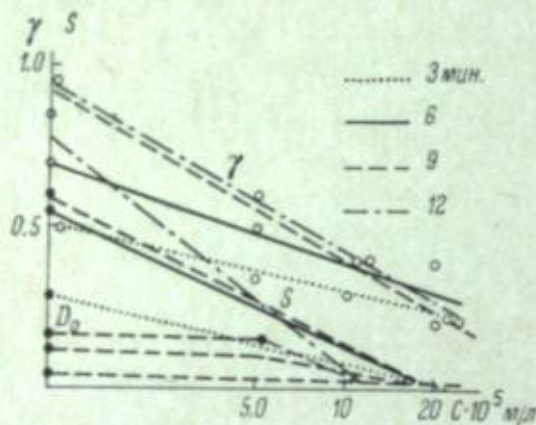


Рис. 7. Зависимость светочувствительности $S_{0.2}$, коэффициента контрастности γ и плотности вуали D_0 от концентрации бензотриазола при различных временах проявления проявителем с рН=4.6 ($t=25^\circ\text{C}$).

Изменения сенситометрических параметров с увеличением концентрации бензотриазола в проявителях № 1 по ГОСТу 2817-50 (рН=10.6) и в амидоловом (рН=4.6) представлены на рис. 6 и 7. Растворимость бензотриазола серебра при всех значениях рН меньше растворимости AgBr. Соответственно действие бензотриазола проявляется как при рН=10.6, так и при рН=4.6. Любопытно отметить, что бензотриазол повышает избирательность проявления в большей степени, чем бензотриазол.

Выводы

Действие антивуалирующих веществ в значительной мере связано с влиянием их на концентрацию ионов серебра вблизи поверхности восстанавливаемых кристаллов твердой фазы, в частности бромистого серебра. Это обстоятельство указывает на то, что растворение является непременной промежуточной стадией процесса восстановления при образовании вуали и при проявлении.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. А. Павлова, Г. П. Фаерман, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 95.
- [2] Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 81.
- [3] Г. П. Фаерман, В. С. Козья, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 107.
- [4] В. А. Павлова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 101.
- [5] Г. П. Фаерман, М. И. Файнштейн, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 436.
- [6] Г. П. Фаерман, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 235.

Н. Н. ШИШКИНА

О ДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОЯВЛЕНИЯ

В последнее время появилась серия работ по применению и изучению полиэтиленгликолей и их производных для ускорения проявления и повышения светочувствительности фотографических материалов [1—10]. Полиэтиленгликоли с общей формулой $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ вводятся в состав как фотографического слоя [1—4, 6, 9, 10], так и проявителя [5—8].

Во всех этих работах отмечается, что введение полиэтиленгликолей заметно увеличивает скорости проявления и достижения максимальной светочувствительности. В некоторых из них [1, 2, 6, 10] констатируется повышение абсолютного значения максимальной светочувствительности, в других же [3, 7], напротив, отмечается, что эти вещества абсолютных значений светочувствительности не повышают. Эффективность действия полиэтиленгликолей возрастает с увеличением их молекулярных весов [3, 6].

В работах Чураевой и Шеберстова [3, 7, 8], а также Вуда [9] и Жданова с соавторами [10] была сделана попытка объяснения механизма действия этих веществ.

В частности, эти авторы исследовали действие полиэтиленгликолей на индукционный период проявления. Они нашли, что присутствие этих веществ в эмульсии, проявляемой чисто гидрохиноновым проявителем, или в составе такого проявителя весьма значительно увеличивает индукционный период проявления. Однако при добавлении к гидрохиноновому проявителю небольших количеств азотсодержащих проявляющих веществ (метол, амидол, фенидон, парааминофенол) увеличения индукционного периода не наблюдается [9].

В работе [8] показано, что при проявлении чисто метоловым и парааминофеноловым проявителями в присутствии полиэтиленгликоля индукционный период несколько увеличивается, а в парафенилендиаминоном проявителе вообще не наблюдается ни увеличения индукционного периода, ни ускорения проявления. Попытки объяснения механизма действия этих веществ пока еще не привели к полному успеху.

Нам казалось, что если сравнить эффект от применения полиэтиленгликоля при проявлении нескольких различных по свойствам фотографических материалов, то это может способствовать выяснению механизма его действия.

Методика исследования

Сравнению подвергались сенситометрические характеристики пленок Панхром-10 и Изопанхром-17, -18 и -20 и Микрат-200, проявлявшихся раствором одного и того же состава, но содержащим и не содержащим полиэтиленгликоль (полиокс-100). Эти пленки существенно различаются

между собою светочувствительностью, средним размером эмульсионных кристаллов, типом и составом эмульсии и другими характеристиками. Материалы экспонировались в соответствии с ГОСТом 2817-50. Сенситограммы проявлялись 1, 2, 4, 8 и 16 мин. при $+20^{\circ}\text{C}$. Два материала из пяти (Изопанхром-17 и -20) проявлялись дополнительно при $+50^{\circ}\text{C}$ при временах проявления 7, 15, 30, 60 и 120 сек.

Во всех случаях производилось по два параллельных опыта и каждый раз проявлялось по две сенситограммы. В качестве исходного раствора был выбран проявитель состава: метол — 5 г, гидрохинон — 6 г, сульфит натрия безводный — 50 г, сода безводная — 31 г, бромистый калий — 2 г и вода — до 1 л. Другой раствор имел тот же состав, но за 0.5 час. до проявления к нему добавлялся раствор полиокса-100 (20 г в 100 мл воды) из расчета 5 мл на 1 л проявителя и 1%-й раствор бензотриазола из расчета 10 мл на 1 л проявителя. Соответственно к 1 л исходного (контрольного) раствора добавлялось 15 мл воды.

Концентрация полиокса в проявителе была близка к концентрации его, применявшейся в работах других авторов [7, 8]. Присутствие в проявителе полиэтиленгликоля способствует образованию вуали. Поэтому одновременно с полиоксом-100 в проявитель вводился бензотриазол. Это, конечно, несколько снижало эффект от действия полиокса.

Экспериментальные результаты

Результаты опытов, произведенных при $+20^{\circ}\text{C}$, представлены кинетическими кривыми $D=f(t_{\text{пр}})$ на рис. 1, а также кривыми зависимости светочувствительности от коэффициента контрастности $S=f(\gamma)$ на рис. 2.

Из рис. 1 следует, что оптические плотности для пленок Изопанхром-17 и -20 и Панхром-10 в опытах с полиоксом при одной минуте проявления либо равны плотностям, получаемым без полиокса, либо даже несколько ниже. С течением времени проявления скорость роста плотностей, полученных в присутствии полиокса, намного превышает соответствующие скорости без него. В то же время для высокоразрешающих материалов Изопанхром-18 и Микрат-200 имеет место обратная картина. Кинетические кривые, иллюстрирующие опыты с полиоксом, ложатся ниже кривых, характеризующих опыты без добавок.

Индукционный период в присутствии полиокса-100 или совсем не изменяется (Панхром-10), или несколько увеличивается. Наиболее заметное увеличение наблюдается для пленки Микрат-200. Эти результаты согласуются с результатами других авторов [8, 9].

Из графика зависимостей $S=f(\gamma)$ (рис. 2) видно, что для пленок Панхром-10 и Изопанхром-17 и -20 светочувствительность, определяемая по $D=0.2$, при проявлении с полиоксом возрастает при одинаковых небольших значениях γ (< 1) в 2.5—3.3 раза. Максимальные значения $S_{0.2}$ увеличиваются для этих материалов в 1.3—1.8 раз. Меньше всего $S_{0.2}$ увеличивается при проявлении пленки Панхром-10. Для высокоразрешающих материалов (Микрат-200 и Изопанхром-18) величины $S_{0.2}$ уменьшаются при одинаковых γ в 1.5—3 раза.

При $+50^{\circ}\text{C}$ действие полиокса менее эффективно, хотя также наблюдается увеличение максимальной светочувствительности (в 1.4 раза).

Что касается оптической плотности вуали, то действие полиокса приблизительно аналогично его действию при проявлении скрытого изображения. В опытах с первой группой материалов значения вуали не изменяются вплоть до 8 мин. проявления, а затем она растет быстрее в проявителе, содержащем полиокс (Панхром-10, Изопанхром-17), и лишь для

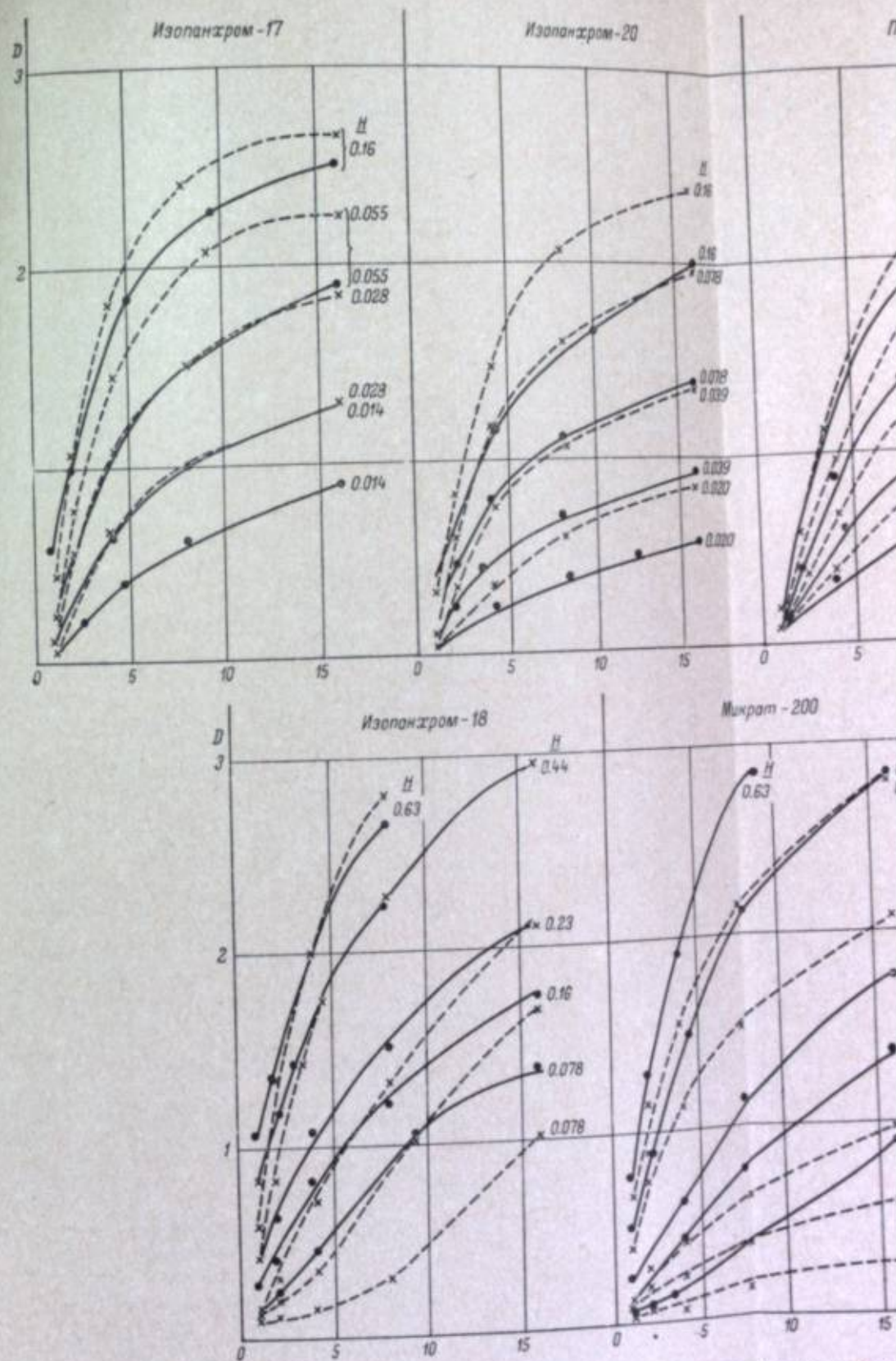


Рис. 1. Кинетические кривые проявления различных пленок в метолгидрохиноновом проявителе с полиоксом-100 и бензотриазолом (пунктир) и без них (сплошные линии) при разном количестве экспонирования (H, лк · сек.).

меж
крис
Мат
грам
пяти
при
Е
раз
был
натр
2 г
до пр
из р
10 м
раст
Н
прим
явит
одно
Это,

Р
тичес
свет
рис.
И
и -20
длбо
ниже
ченн
скоро
Изоп
ские
харак
И
меня
вое у
согла
И
хром-
по D
больш
увели
личив
щих
шают
Пр
дается
Чт
близк
жения
няются
явител

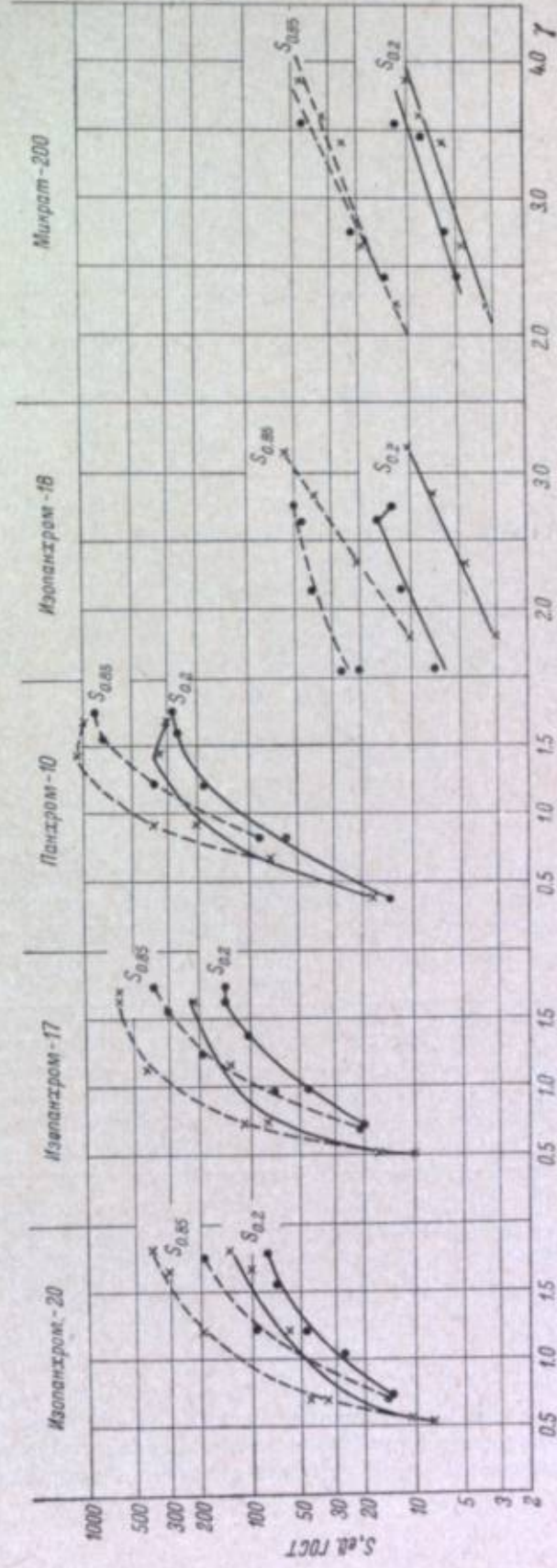


Рис. 2. Кривые зависимости светочувствительности от коэффициента контрастности (γ) при проявлении различных пленок в микротомографах (крестники) и без них (точки).

Изопанхром-20 (при +20° С) немного уменьшается. В опытах со второй, высокоразрешающей группой материалов (Изопанхром-18, Микрат-200) рост вуали резко понижается в присутствии полиокса (табл. 1).

Таблица 1

Материал	$t_{пр.}$ мин.	D_0		Материал	$t_{пр.}$ мин.	D_0	
		без добавок	с полиоксом и бензотриазолом			без добавок	с полиоксом и бензотриазолом
$T = +20^\circ \text{C}$							
Изопанхром-20	1	0.02	0.02	Микрат-200	4	0.29	0.11
	2	0.02	0.02		8	0.62	0.16
	4	0.04	0.03		16	1.13	0.46
	8	0.07	0.04		1	0.04	0.03
Изопанхром-17	16	0.17	0.08	2	0.04	0.04	
	1	0.04	0.04	4	0.08	0.04	
	2	0.06	0.05	8	0.21	0.05	
	4	0.09	0.08	16	0.66	0.09	
Панхром-10	8	0.17	0.20	$T = +50^\circ \text{C}$			
	16	0.39	0.55	Изопанхром-20	$t_{пр.}$ сек.		
	1	0.08	0.06		7	0.06	0.05
	2	0.11	0.12		15	0.19	0.20
4	0.15	0.16	30		0.38	0.48	
Изопанхром-18	8	0.28	0.24	60	0.73	0.87	
	16	0.56	0.72	Изопанхром-17	7	0.01	0.08
	1	0.12	0.06		15	0.13	0.17
	2	0.15	0.08		30	0.37	0.42
			60		0.62	0.70	

Рассмотрение полученных результатов привело к предположению, что эти различия могут быть обусловлены влиянием полиокса-100 на фотометрический эквивалент пленок. Поэтому были определены химико-

Таблица 2

Изопанхром-17			Изопанхром-20			Панхром-10			Изопанхром-18			Микрат-200		
$P, \text{ мг/100 см}^2$	D		$P, \text{ мг/100 см}^2$	D		$P, \text{ мг/100 см}^2$	D		$P, \text{ мг/100 см}^2$	D		$P, \text{ мг/100 см}^2$	D	
	без полиокса	с полиоксом		без полиокса	с полиоксом		без полиокса	с полиоксом		без полиокса	с полиоксом		без полиокса	с полиоксом
5	0.20	0.15	5	0.17	0.08	5	0.18	0.15	2.5	0.23	0.34	2.5	0.17	0.17
10	0.47	0.40	10	0.45	0.34	10	0.35	0.30	5	0.47	0.68	5	0.36	0.36
15	0.73	0.63	15	0.73	0.60	15	0.51	0.44	7.5	0.71	1.03	7.5	0.56	0.56
20	0.98	0.89	20	1.01	0.85	20	0.68	0.58	10	0.95	1.37	10	0.77	0.77
25	1.25	1.13	25	1.29	1.11	25	0.85	0.72	15	1.42	2.06	15	1.17	1.17
35	1.76	1.62	35	1.85	1.61	35	1.19	1.00						

аналитическим методом [11] количества серебра в проявленном изображении и вычислены значения фотометрических эквивалентов P . Оказалось, что фотометрические эквиваленты для первой группы материалов (Изо-

панхром-17, -20 и Панхром-10) при проявлении с полиоксом даже несколько больше, чем без него.

Для группы высокоразрешающих материалов оптические плотности, создаваемые одинаковыми количествами восстановленного серебра в присутствии полиокса, или одинаковы, или больше, чем без него (табл. 2).

Таким образом, эффект от действия полиокса-100 не может быть объяснен фотометрическими причинами. Действительно, полиокс увеличивает количество восстановленного проявителем серебра в одних случаях и уменьшает в других. Вследствие того что полиокс-100 не оказывает заметного влияния на структуру восстановленного серебра, можно было предположить, что разрешающая способность также не изменяется в его присутствии. Определение разрешающей способности было произведено для трех материалов на резольвометре СР-17 при оптимальной экспозиции и времени проявления 4 и 8 мин. Результаты измерения показали, что, как и следовало ожидать, присутствие полиокса в проявителе не отражается на разрешающей способности проявленного изображения (табл. 3).

Таблица 3

Материал	Без полиокса		С полиоксом	
	$t_{пр.}$ мин.	$R, \text{ мм}^{-1}$	$t_{пр.}$ мин.	$R, \text{ мм}^{-1}$
Панхром-10	4	70	4	70
	8	67	8	70
Изопанхром-20	4	125	4	132
	8	140	8	125
Изопанхром-17	4	125	4	125
	8	125	8	125

Влияние полиокса на эффект взаимозаместимости

Пленки, различающиеся по действию полиокса-100, различаются также размерами эмульсионных кристаллов галогенидов серебра и уровнем их светочувствительности. Можно заметить, однако, что и у первой группы пленок при малых временах проявления (до 1 мин.) плотности проявленного изображения в проявителе, содержащем полиокс, также оказываются ниже плотностей, получаемых в проявителе, его не содержащем, или в крайнем случае равные им. Индукционный период проявления при этом даже несколько увеличивается.

Таким образом, создается впечатление, что действие полиокса-100 начинает сказываться, лишь когда центр проявления достигает некоторых более или менее значительных размеров. Известно, что отклонения от закона взаимозаместимости связываются с различиями в размерах и количестве центров проявления, создаваемых кратковременной интенсивной или длительной слабой засветкой фотоматериала.

Чтобы проверить, действительно ли действие полиокса связано с размерами центров проявления, были произведены опыты по проявлению пленки Изопанхром-17, экспонированной близкими количествами освещения, но с различными соотношениями освещенности (E) и времени освещения (t). Для осуществления этих опытов был использован прибор ФСР-8 с ртутной лампой ДРШ-100 [12]. Пленка при экспонировании помещалась за серым графитовым клином, имеющим 14 ступеней, с константой клина $K=0.15$. Освещенности изменялись с помощью четырех платиновых фильтров, поставленных перед клином. Выдержки были равны 10^{-4} и 10 сек. Количества освещения различались между собою в 4 раза. Время проявления 1, 2, 4 и 8 мин. Поля проявленных сенситограмм измерялись на фотоэлектрическом микрофотометре МФ-2.

Из рис. 3 видно, что в соответствии с условиями экспонирования слоя наблюдается некоторое различие в действии полиокса-100 в процессе проявления. У слоя, кратковременно экспонированного интенсивным светом, когда можно думать, что он содержит много мелких центров про-

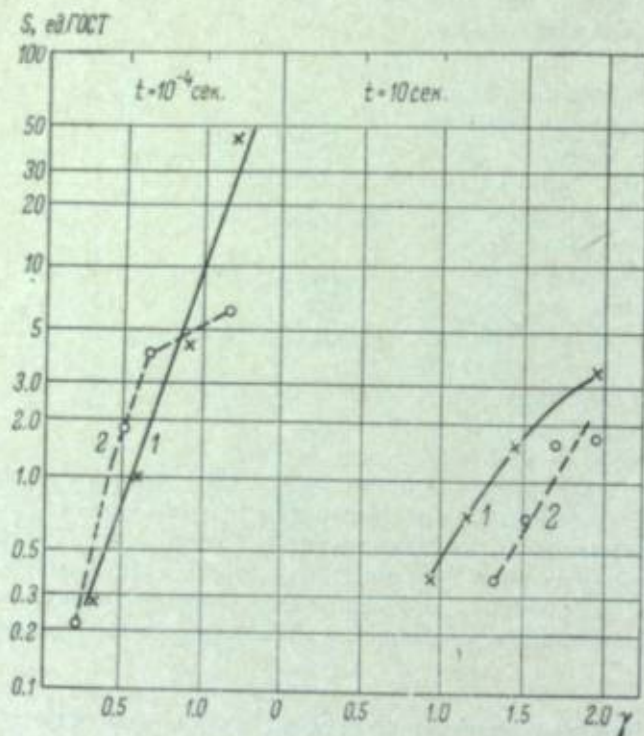


Рис. 3. Кривые зависимости светочувствительности ($S_{0,2}$) от коэффициента контрастности при проявлении пленки Изапанхром-17 в метолгидрохиноновом проявителе (с содой) с добавлением в него полиокса и бензотриазола (1) и без них (2).

явления, светочувствительность оказывается выше в случае проявления раствором, не содержащим полиокса, за исключением последнего значения γ , когда наблюдается обратный эффект. У слоя же, длительно экспонированного слабым светом, т. е. содержащего более крупные центры проявления, напротив, проявитель с полиоксом дает при всех значениях γ более высокую светочувствительность.

Выводы

1. Исследовано действие полиокса-100 при проявлении пяти фотографических материалов, различающихся по светочувствительности и дисперсионным характеристикам эмульсионных слоев.
2. Установлено, что на одну группу материалов (высокочувствительные слои) полиокс, введенный в проявитель, оказывает положительный эффект, ускоряя процесс проявления и рост вуали и повышая максимальную светочувствительность в 1.3—1.8 раз. На другую группу материалов (менее чувствительные высокоразрешающие слои) полиокс-100 оказывает обратное действие, замедляя процесс проявления и рост вуали и уменьшая светочувствительность.
3. Индукционный период в наших условиях опытов в присутствии полиокса несколько увеличивается.

4. Наблюдается повышение светочувствительности при проявлении с полиоксом-100 слоя, экспонированного длительной малоинтенсивной засветкой, вызывающей образование относительно крупных однородных центров. Кроме того, наблюдается понижение светочувствительности при проявлении в присутствии полиокса слоя, экспонированного высокоинтенсивно и кратковременно, что вызывает образование относительно мелких центров.

5. Различие в поведении полиокса-100 нельзя объяснить фотометрическими причинами, так как на структуру проявленного серебра он практически не влияет. Это подтверждается относительным постоянством фотометрических эквивалентов и полной неизменяемостью разрешающей способности слоев.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. В. Борин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 458.
- [2] А. В. Борин, Тр. НИКФИ, 1960, 37, 117.
- [3] А. М. Чураева, А. И. Рыбникова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 139.
- [4] E. G. Gazard, Англ. пат. 829704, 1960.
- [5] J. A. Schwan, C. M. Spath, Пат. США 2950970, 1960.
- [6] А. В. Борин, Т. М. Мокшина, М. В. Мишакова, Л. Р. Шаймарданова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 211.
- [7] А. М. Чураева, В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 213.
- [8] А. М. Чураева, В. И. Шеберстов, О. В. Попова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 122.
- [9] H. W. Wood, J. Photogr. Sci., 1964, 12, 5.
- [10] А. П. Жданов, А. Л. Картужанский, Г. Г. Мартыш, Л. И. Шур, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 300.
- [11] Н. Н. Шишкина, Ж. аналит. химии., 1960, 15, 431.
- [12] А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр, ЖЭТФ, 1951, 21, 532.

А. М. ЧУРАЕВА, В. И. ШЕБЕРСТОВ, Н. В. МАКАРОВ,
Т. Г. ОВЕЧКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЯХ И ПРОЯВИТЕЛЯХ

Введение

Известно, что полиэтиленгликоли и их эфиры при введении в фотографическую эмульсию или в проявитель приводят к возрастанию скорости проявления и увеличению фотографической чувствительности. Не останавливаясь здесь на химических свойствах полиэтиленгликолей, поскольку эта сторона вопроса недавно была подробно рассмотрена [1], кратко перечислим основные факты, касающиеся их фотографического действия.

Уже в первых патентах [2—4] по применению полиэтиленгликолей (ПЭГ) в фотографическом процессе было указано, что ПЭГ могут быть введены в эмульсию (предпочтительно при максимуме созревания) перед поливом или в любой слой (например, подслой), находящийся в контакте с эмульсионным. Наличие в эмульсии серосодержащих сенсibilизаторов, солей золота, оптических сенсibilизаторов, стабилизаторов, дубителей и других эмульсионных добавок не препятствует сенсibilизирующему действию ПЭГ [4—5], которое наблюдается также при введении их не в эмульсию, а в проявитель, причем в последнем случае эффективность действия ПЭГ не меньше, чем при введении в эмульсионный слой.

Сенсibilизирующее действие ПЭГ обнаруживается при числе элементарных звеньев n в молекуле ПЭГ $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ не менее 15—20 [5, 6].

Введение ПЭГ в эмульсию или проявитель приводит к существенному возрастанию фотографической вуали; особенно сильное вуалирование наблюдалось при введении ПЭГ в эмульсию в начале второго созревания [1]. В связи с вуалирующим действием в ряде патентов (обзор этих патентов см в [5]) предложено применять ПЭГ в сочетании со специальными стабилизаторами фотографических эмульсий; имеются рекомендации также использовать обычные противвуалирующие вещества при введении ПЭГ в проявитель. Тем не менее, несмотря на увеличение вуалирующего действия, введение ПЭГ в проявитель приводит обычно к возрастанию селективности проявления [7], вследствие того что ПЭГ в большей степени ускоряет проявление изображения, чем вуали.

В настоящем сообщении мы приводим некоторые новые фактические данные относительно сенсibilизирующего действия полиэтиленгликолей при введении их как в фотографические эмульсии, так и в проявители.

Сенсibilизирующее действие полиэтиленгликоля в зависимости от содержания иодида серебра в фотографической эмульсии

В патентах [2—4, 8—17], в которых полиэтиленгликоли и их эфиры рекомендованы для повышения светочувствительности фотографических эмульсий, речь идет о иодобромосеребряных эмульсиях. В тех патентах, где более или менее точно указан состав эмульсии, содержание иодида серебра составляет от 4 до 9,6 мол. % ко всему галогениду серебра [2—4, 11, 12, 14, 16]; в двух случаях [8, 13] указаны эмульсии с меньшим содержанием (1,6%) иодида серебра; в чехословацком патенте [18] речь идет о сенсibilизации фотографической эмульсии с содержанием AgJ от 1 до 5 мол. %. Литературные данные о сенсibilизирующем действии полиэтиленгликолей по отношению к бромосеребряным эмульсиям без примеси AgJ нам неизвестны; имеются лишь некоторые сведения о повышении

Таблица 1

Размеры эмульсионных кристаллов в аммиачных эмульсиях с разным содержанием иодистого серебра

№ эмульсии	1	2	5	6	7	8	9
AgJ , мол. %	0	1	4	6	8	10	0
Средние размеры эмульсионных кристаллов, мк^2	2.87	1.50	1.40	1.20	1.12	0.64	0.52

контраста хлоробромосеребряных эмульсий. В связи с указанным представляло интерес более точно выяснить, как зависит сенсibilизирующее действие полиэтиленгликоля от содержания AgJ в бромосеребряной фотографической эмульсии.

Работа была проведена с аммиачными бромосеребряными эмульсиями, в которых содержание AgJ менялось от 0 до 10 мол. %. Одновременно менялась концентрация KBr с таким расчетом, чтобы избыток галогенида в эмульсии оставался постоянным. Ввиду того что средние размеры эмульсионных кристаллов меняются с изменением концентрации AgJ и для уверенности, что изменение действия полиэтиленгликоля не связано с изменением размеров, была синтезирована аммиачная эмульсия без AgJ с малыми по размерам кристаллами. Соответствующие характеристики этих эмульсий приведены в табл. 1.

На полученных эмульсиях (приблизительно при оптимуме второго созревания) исследовали действие полиэтиленгликоля ($n=100$, так называемый полиокс-100) при введении его в заранее подобранных оптимальных количествах в проявитель или в эмульсию. В первом случае пробы эмульсии наносили на стекла и высушенные пластинки подвергали сенситометрическому испытанию с проявлением в течение нескольких продолжительностей один раз в проявителе Чибисова, а другой — с добавлением в тот же проявитель полиокса-100 (1 г/л) и бензотриазола (0,1 г/л). Во втором случае в отобранные пробы эмульсии вводили стабилизатор (ста-соль), а затем полиокс-100 (из расчета 1,0 г/л эмульсии) и после некоторого выдерживания в термостате эмульсии наносили на стекла; готовые пластинки после экспонирования проявляли в проявителе Чибисова, содержащем бензотриазол (0,1 г/л). Результаты опытов приведены в табл. 2 и 3; для каждой эмульсии даны ее свойства при проявлении до приблизительно одинаковой плотности вуали.

Таблица 2

Результаты опытов введения полиокса-100 в проявитель

Эмульсия	AgJ, мол. %	Проявитель без добавок			Проявитель с ПЭГ			$\frac{S'_{0,85}}{S_{0,85}}$
		$S_{0,85}$	τ	D_0	$S'_{0,85}$	τ'	D'_0	
9	0	110	2.4	0.20	120	2.4	0.23	1.1
1	0	50	1.0	0.28	60	1.4	0.28	1.2
2	1	210	1.6	0.21	250	2.1	0.23	1.2
3	2	220	2.5	0.20	390	2.7	0.20	1.8
4	3	230	2.3	0.21	370	2.3	0.20	1.7
5	4	300	2.5	0.19	500	2.2	0.18	1.7
6	6	250	2.2	0.20	420	1.8	0.21	1.7
7	8	250	2.4	0.23	450	1.9	0.25	1.8
8	10	170	3.0	0.20	290	2.0	0.20	1.7

Из табл. 2 и 3 отчетливо видно, что: 1) сенсibiliзирующее действие полиэтиленгликоля обнаруживается лишь при содержании AgJ в эмульсии не менее 2 мол. %; 2) различное сенсibiliзирующее действие поли-

Таблица 3

Результаты опытов введения полиокса-100 в эмульсию

Эмульсия	AgJ, мол. %	Эмульсия без добавок			Эмульсия с ПЭГ			$\frac{S'_{0,85}}{S_{0,85}}$
		$S_{0,85}$	τ	D_0	$S'_{0,85}$	τ'	D'_0	
1	0	65	2.5	0.20	65	3.2	0.20	1.0
2	1	100	2.3	0.25	90	2.3	0.26	0.9
3	2	160	2.5	0.27	240	2.0	0.19	1.5
4	3	200	2.5	0.21	320	2.5	0.18	1.6
5	4	280	2.0	0.20	450	2.1	0.19	1.6
6	6	250	2.0	0.27	450	2.3	0.27	1.8
7	8	200	2.7	0.19	320	2.2	0.20	1.6
8	10	120	2.7	0.22	180	2.1	0.22	1.5

этиленгликоля на эмульсии с различным содержанием AgJ не связано с различиями в размерах эмульсионных кристаллов; 3) введение полиэтиленгликоля как в проявитель, так и в эмульсию оказывается практически одинаково эффективным.

Таблица 4

Введение полиокса-100 в проявитель

Эмульсия	AgJ, мол. %	Продолжительность второго созревания, часы	Проявитель без добавок			Проявитель с ПЭГ			$\frac{S'_{0,85}}{S_{0,85}}$
			$S_{0,85}$	τ	D_0	$S'_{0,85}$	τ	D_0	
9	0	2	21	2.0	0.15	17	2.4	0.18	0.8
		3	65	2.1	0.18	60	2.6	0.20	0.9
		4	110	2.4	0.20	120	2.4	0.23	1.1
7	8	3	100	1.7	0.16	200	1.6	0.14	2.0
		4	170	2.2	0.19	280	1.8	0.18	1.7
		5	220	2.6	0.23	400	1.7	0.25	1.8
		6	210	2.6	0.33	300	1.7	0.39	1.4

В табл. 4 приведены данные, показывающие влияние полиэтиленгликоля на светочувствительность двух эмульсий с различным содержанием AgJ (0 и 8%) при различной продолжительности второго созревания этих эмульсий.

Из табл. 4 видно, что при проявлении эмульсий любой степени созревания сенсibiliзирующее действие полиэтиленгликоля обнаруживается лишь по отношению к эмульсиям, содержащим AgJ. Таким образом, результаты, приведенные в табл. 4, подтверждают ранее сформулированные результаты (табл. 2 и 3).

Влияние полиэтиленгликоля на кроющую способность проявленного серебра

При исследовании влияния любого фактора на результаты фотографического процесса важно установить, не сводится ли оно к изменению кро-

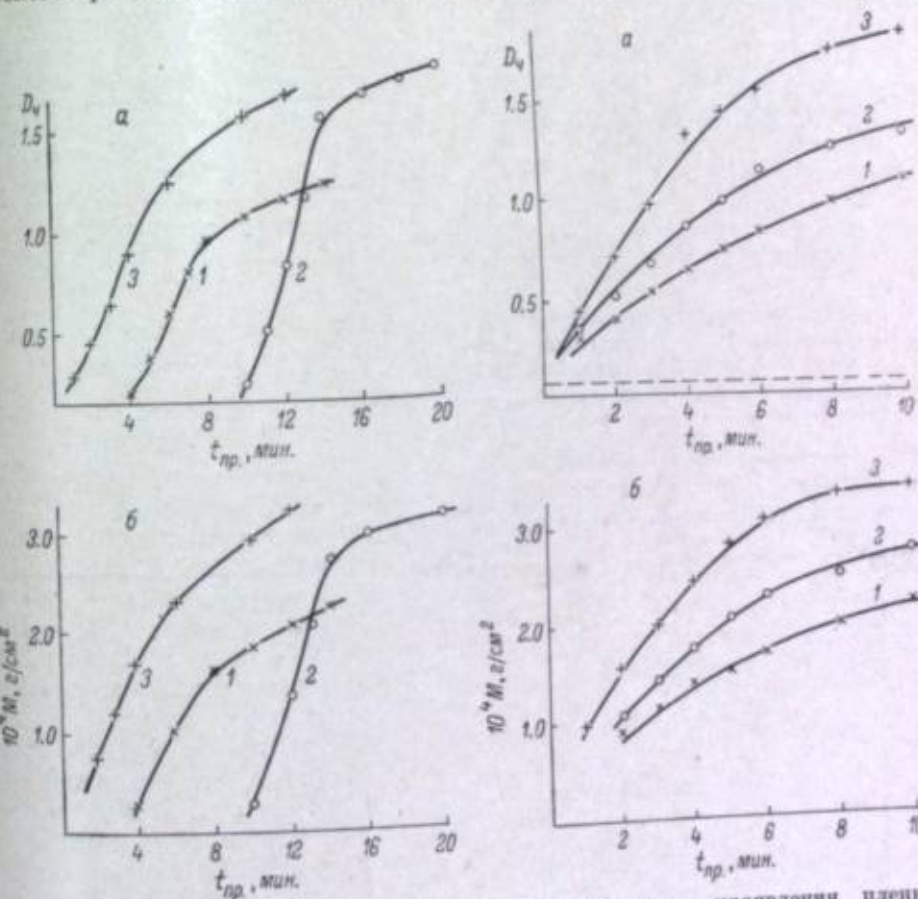


Рис. 1. Кинетика проявления пленки Изопанхром-17 в гидрохиноновом проявителе.

а - $D = f(t_{пр})$; б - $M = f(t_{пр})$. Проявитель: 1 - без добавок, 2 - с полиэтиленгликолем, 3 - с четвертичной солью.

Рис. 2. Кинетика проявления пленки Изопанхром-17 в метоловом проявителе. а - $D = f(t_{пр})$; б - $M = f(t_{пр})$. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

щей способности проявленного серебра. Оптическая плотность D , как известно, приблизительно пропорциональна массе M выделенного серебра:

$$D = kM \text{ или } M = PD,$$

где k — кроющая способность и P — фотометрический эквивалент — величины не постоянные, а зависящие от ряда факторов (свойств фотографического слоя, условий проявления и др.).

Исходя из указанных соображений, мы выполнили серию опытов по изучению влияния ПЭГ на кроющую способность и фотометрический эквивалент проявленного серебра. Полученные результаты сводятся вкратце к следующему.

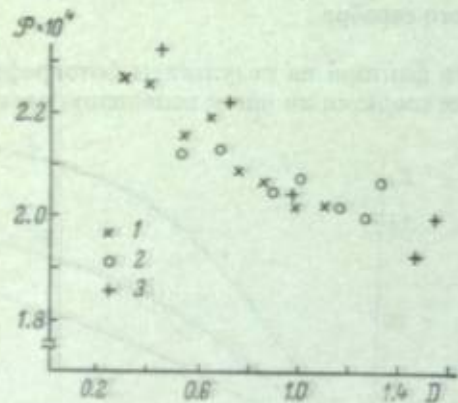


Рис. 3. Зависимость фотометрического эквивалента P от оптической плотности D (метоловый проявитель).
Проявитель: 1 — без добавок, 2 — с полиэтиленгликолем, 3 — с четвертичной солью.

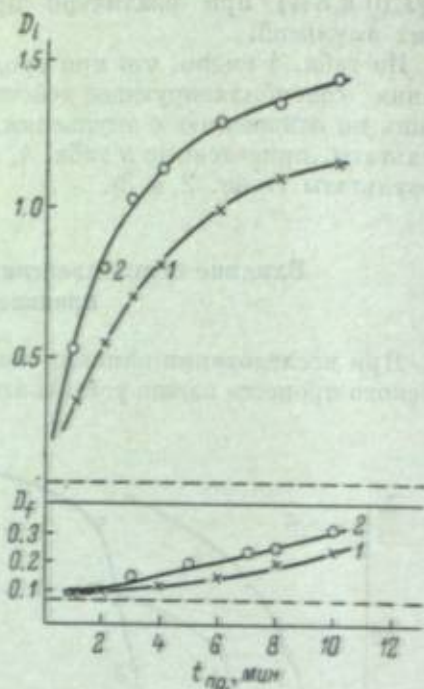


Рис. 4. Кинетика проявления пленки Изапанхром-17 в метолгидрохиноновом проявителе.
Проявитель: 1 — без добавок, 2 — с полиэтиленгликолем.

На рис. 1 представлены кривые кинетики проявления при $+20^\circ\text{C}$ пленки Изапанхром-17 в гидрохиноновом проявителе следующего состава:

проявляющее вещество — 0.05 M, Na_2CO_3 — 25 г, Na_2SO_3 — 20 г, KBr — 1 г, вода — до 1 л. Все кривые относятся к проявлению 4-го поля сенситограмм (верхняя часть прямолинейного участка характеристической кривой). На рис. 1, а дана кривая зависимости оптической плотности от продолжительности проявления $D=f(t_{пр})$ и на рис. 1, б — кривые $M=f(t_{пр})$. Из сопоставления рис. 1, а и 1, б видно, что полученные закономерности одинаковы при выражении результатов как оптической плотностью (рис. 1, а), так и количеством проявленного серебра (рис. 1, б); в обоих случаях видно, что введение в гидрохиноновый проявитель четвертичной соли сокращает индукционный период, а введение ПЭГ существенно его удлиняет.

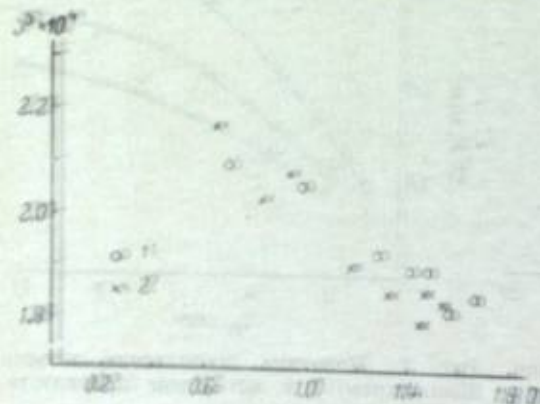


Рис. 5. Зависимость фотометрического эквивалента P от оптической плотности D (метолгидрохиноновый проявитель).
Обозначения те же, что и на рис. 3.

и количества проявленного серебра (рис. 1, б); в обоих случаях видно, что введение в гидрохиноновый проявитель четвертичной соли сокращает индукционный период, а введение ПЭГ существенно его удлиняет.

На рис. 2 даны кривые кинетики проявления при $+20^\circ\text{C}$ той же пленки в метоловом проявителе стандартного состава (проявляющее вещество 0.05 M и т. д.); обозначения кривых те же, что и на рис. 1; на рис. 2, а приведены кривые $D=f(t_{пр})$ и на рис. 2, б — кривые $M=f(t_{пр})$. На рис. 3 для того же опыта даны величины фотометрического эквивалента в зависимости от величины оптической плотности. Из рис. 3 отчетливо видно, что с увеличением D величины P снижаются, но влияние полиэтиленгликоля и четвертичной соли на величины P неощутимо мало.

На рис. 4 приведены кривые кинетики проявления при $+20^\circ\text{C}$ той же пленки в метолгидрохиноновом проявителе, полученном смешиванием стандартных метолового и гидрохинонового проявителей в отношении 1 : 3. На рис. 5 даны значения фотометрического эквивалента P в зависимости от плотности почернения D , откуда видно, что введение ПЭГ в такой проявитель не сказывается на величинах P .

Итак, введение ПЭГ в проявитель, приводящее к существенному изменению скорости проявления, не сказывается заметным образом на фотометрическом эквиваленте и, следовательно, на кроющей способности проявленного серебра.

Зависимость сенсibiliзирующего действия полиэтиленгликоля от выбора проявляющего вещества и pH проявителя

Влияние выбора проявляющего вещества на эффективность действия полиэтиленгликоля видно уже из рис. 1, 2 и 4. ПЭГ существенно увеличивает индукционный период проявления гидрохиноном (рис. 1), но в послепериодном периоде скорость проявления при наличии ПЭГ много больше, чем без него. Обращает на себя внимание также то, что максимальная оптическая плотность (и, следовательно, количество проявленного серебра) при наличии ПЭГ существенно больше, чем без него. В случаях метолового и метолгидрохинонового проявителей ПЭГ вызывает возрастание скорости уже с самого начала проявления (возрастания индукционного периода не обнаруживается, см. рис. 2 и 4); аналогичные результаты получены с фенидонгидрохиноновым проявителем (рис. 6).

Все приведенные выше результаты были получены при проявлении скрытого изображения органическими проявляющими веществами в щелочных растворах ($\text{pH}=10.5 \div 11.0$). Между тем представляло интерес выяснить, обнаруживается ли сенсibiliзирующее действие полиэтилен-

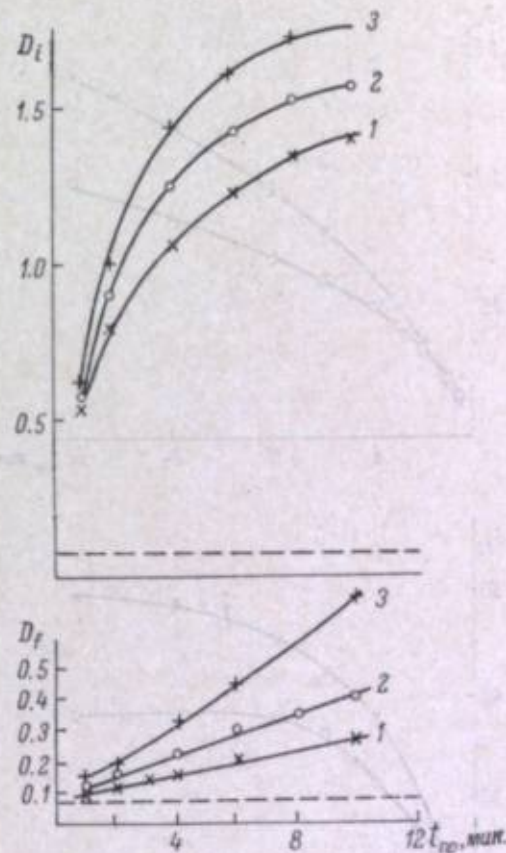


Рис. 6. Кинетика проявления пленки Изапанхром-17 в фенидонгидрохиноновом проявителе.
Проявитель: 1 — без добавок, 2 — с полиэтиленгликолем, 3 — с четвертичной солью.

гликоля в кислых растворах и при проявлении скрытого изображения неорганическим проявляющим веществом. При исследовании этого вопроса мы использовали амидоловый и щавелевожелезный проявители при различных рН.

Амидоловый проявитель имел следующий состав.

Амидол	10 г
Сульфит натрия безводный	25 г
Лимонная кислота	Переменные количества
Вода	До 1 л

Меняя содержание лимонной кислоты, мы варьировали рН проявителя в пределах от 5.8 до 4.0; полиэтиленгликоль, как и в других опытах,

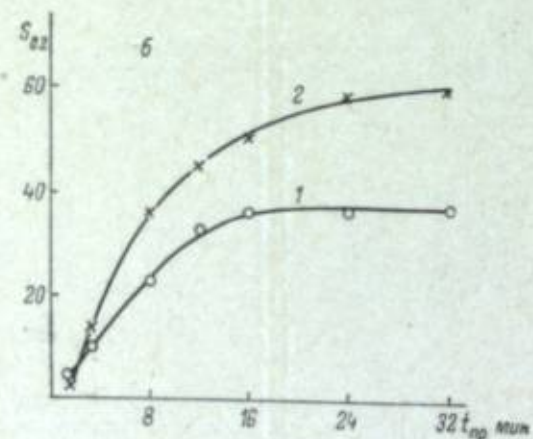
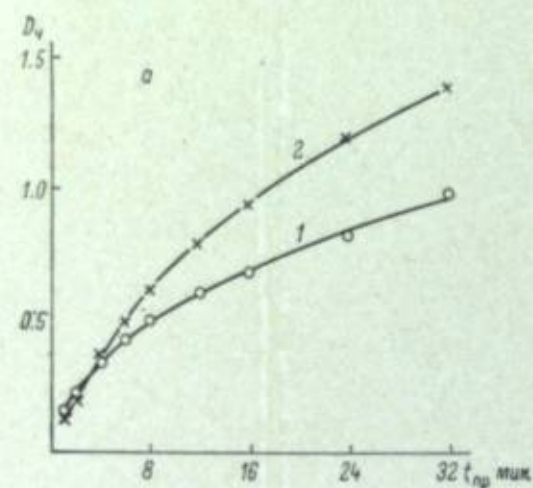


Рис. 7. Кинетика проявления пленки Исопанхром-17 в амидоловом проявителе при рН=5.7.

а — $D = f(t_{пр})$; б — $S_{0.2} = f(t_{пр})$. Проявитель: 1 — без добавок, 2 — с полиэтиленгликолем.

проявитель при рН, равном 8.50 и 4.35, работает практически одинаково. Введение полиэтиленгликоля в щавелевожелезный проявитель оказывает примерно такое же действие, как введение его в гидрохиноновый проявитель: наблюдаются заметное удлинение индукционного периода и увели-

ввели из расчета 1 г на 1 л проявителя. Результаты при всех исследованных значениях рН были получены аналогичные: ПЭГ ускоряет проявление скрытого изображения амидолом. Для примера на рис. 7 представлены результаты проявления при рН=5.7 и на рис. 8 — при рН=4.6; из кривых видно, что ПЭГ оказывает примерно такое же влияние на проявление амидолом, как и на проявление метолом (рис. 3).

Щавелевожелезный проявитель мы использовали при двух значениях рН (8.50 и 4.35). Проявитель при рН=8.50 имел следующий состав.

Раствор А	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	100 г
Вода	300 мл
H_2SO_4 (х. ч.)	5 капель
Раствор Б	
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	100 г
Вода	300 мл

Перед началом проявления к одной части раствора А добавляли три части раствора Б. Проявитель при рН=4.35 имел тот же состав, но с тем отличием, что к нему было добавлено 5 г/л лимонной кислоты.

Результаты опытов со щавелевожелезным проявителем представлены на рис. 9 и 10.

Как видно из приведенных результатов, щавелевожелезный

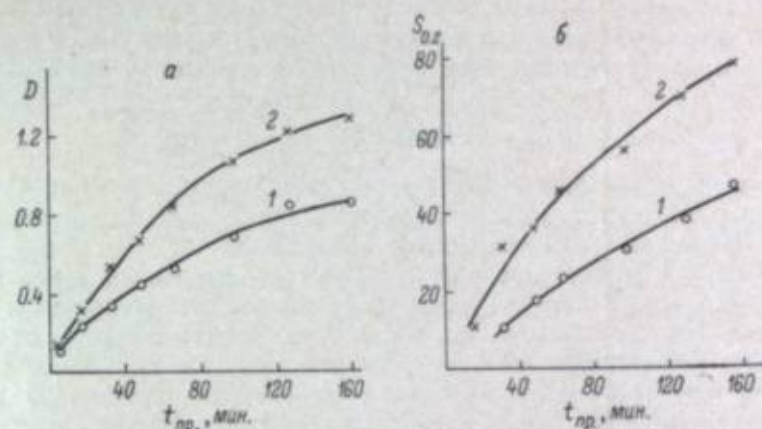


Рис. 8. Кинетика проявления пленки Исопанхром-17 в амидоловом проявителе при рН=4.6.

а — $D = f(t_{пр})$; б — $S_{0.2} = f(t_{пр})$. Остальные обозначения те же, что и на рис. 7.

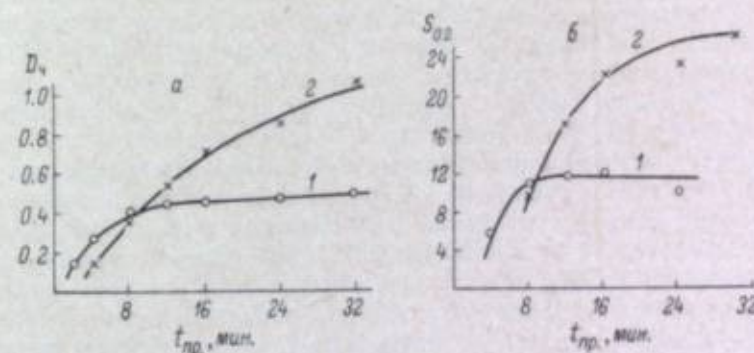


Рис. 9. Кинетика проявления пленки Исопанхром-17 в щавелевожелезном проявителе при рН=8.5.

а — $D = f(t_{пр})$; б — $S_{0.2} = f(t_{пр})$. Проявитель: 1 — без добавок, 2 — с полиэтиленгликолем.

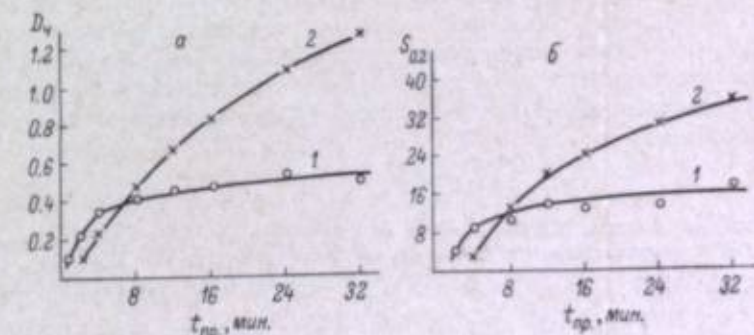


Рис. 10. Кинетика проявления пленки Исопанхром-17 в щавелевожелезном проявителе при рН=4.35.

а — $D = f(t_{пр})$; б — $S_{0.2} = f(t_{пр})$. Остальные обозначения те же, что и на рис. 9.

чении скорости проявления в послепроцессном периоде, существенное возрастание предельной оптической плотности и увеличение максимальной величины фотографической чувствительности. Действие ПЭГ в щавелево-железном проявителе одинаково эффективно при рН, равном как 8.50, так и 4.35.

Выводы

Приведены новые экспериментальные результаты, касающиеся сенсibilизирующего действия полиэтиленгликолей (ПЭГ) при введении их в фотографическую эмульсию или в проявитель.

В работе с аммиачной иодобромосеребряной эмульсией показано, что сенсibilизирующее действие полиэтиленгликоля обнаруживается лишь при содержании AgI в эмульсии в количестве не менее 2 мол. % от общего содержания галогенидов серебра. Этот результат не зависит от степени созревания эмульсии и от размеров эмульсионных кристаллов разных эмульсий. Указанный результат одинаково хорошо обнаруживается при введении ПЭГ как в эмульсию, так и в проявитель.

Показано, что введение полиэтиленгликоля в проявитель, приводящее к существенному изменению скорости проявления, не сказывается заметным образом на кроющей способности проявленного серебра.

Исследована зависимость сенсibilизирующего действия ПЭГ от выбора проявляющего вещества и рН проявителя. Проявляющие вещества в зависимости от характера действия полиэтиленгликоля на процесс проявления можно разделить на две группы: 1) гидрохинон и оксалат железа и 2) метол, амидол, фенидонгидрохинон и метолгидрохинон.

При введении ПЭГ в проявители с веществами 1-й группы (гидрохинон и оксалат железа) наблюдаются существенное удлинение индукционного периода и резкое увеличение скорости проявления в послепроцессном периоде; наблюдается также значительное увеличение предельной оптической плотности и максимальной величины фотографической чувствительности. В случае веществ 2-й группы введение ПЭГ увеличивает скорость проявления практически с самого начального момента (возрастания индукционного периода наблюдать не удается); увеличение предельной оптической плотности и максимальной светочувствительности имеет место не в такой сильной степени, как в случае проявляющих веществ 1-й группы.

Таким образом, возрастание индукционного периода проявления под действием полиэтиленгликоля имеет место в случае веществ, проявляющих в виде двухзарядных анионов $C_6H_4O_2^{2-}$ и $Fe(C_2O_4)_2^{2-}$. Для объяснения этого результата, как нам кажется, недостаточно предположения Вуда [19] о том, что возрастание индукционного периода проявления обусловлено поглощением семихинона полиэтиленгликолем. Возможный механизм действия полиэтиленгликоля мы предполагаем обсудить несколько позднее.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. В. Макаров, С. М. Левин, А. М. Чураева, О. К. Смирнов и др., Усп. научн. фотогр., 1966, 11, 85.
- [2] R. K. Blacke, W. D. Baldisieff, Пат. США 2.400.532, 1946; Chem. Abstr., 40, 4611.
- [3] R. K. Blacke, W. A. Stanton, F. Schulze, Пат. США 2.423.549, 1947; Chem. Abstr., 41, 7168.
- [4] R. K. Blacke, Пат. США 2.441.389, 1948; Chem. Abstr., 42, 5786.
- [5] А. М. Чураева, А. И. Рымбинова, Тр. НИКФИ, 1962, 51, 10.
- [6] А. М. Чураева, А. И. Рымбинова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 139.
- [7] А. М. Чураева, В. И. Шеберстова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 212.

- [8] G. W. Moessen, Пат. США 2.757.089; РЖХим, 1958, № 9, 30490.
- [9] J. J. Chechak, J. Sagal, A. Smith, Пат. США 2.848.330, 1958; РЖХим, 1960, № 5, 1926411.
- [10] D. E. Piper, Пат. США 2.886.437, 1956; РЖХим, 1961, № 8, 1596.
- [11] L. C. Howe, Брит. пат. 805826, 1958; Chem. Zbl., 1960, 48, 16316.
- [12] L. C. Howe, Брит. пат. 805827, 1958; Chem. Zbl., 1960, 48, 16316.
- [13] F. C. Forsgard, Пат. США 2.937.087, 1960; РЖХим, 1961, 14Л, 531.
- [14] F. Dersch, M. R. De Angelus, Пат. США 3006760, 1961; РЖХим, 1962, 22Л, 284.
- [15] J. Williams, B. Cossar, Пат. США 3.021.215, 1962; APSE, 1962, № 6, 1101.
- [16] F. Dersch, M. R. De Angelus, Пат. США 3.046.130, 1962; Chem. Abstr., 57, 12008.
- [17] J. R. Dann, J. J. Chechak, Пат. США 3.046.134, 1958; 1962, № 12, 2485.
- [18] K. Smidova-Klevarova, J. Sturm, Чехосл. пат. 110.344; РЖХим, 1965, 9Н, 496.
- [19] H. W. Wood, J. Photogr. Sci., 1964, 12, 5; 1965, 13, 39.

О ФУНКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В ЩАВЕЛОВО-ЖЕЛЕЗНОМ ПРОЯВИТЕЛЕ

В работе [1] показано, что введение в щавелево-железный проявитель полиэтиленгликоля (ПЭГ) приводит к существенному увеличению скорости проявления в послепроцессном периоде. Это увеличение скорости проявляется в том, что возрастание индукционного периода проявления происходит в меньшей степени, чем в случае не содержащего ПЭГ проявителя. В то же время предельная оптическая плотность и максимальная величина фотографической чувствительности увеличиваются. Указанные изменения скорости проявления и оптических характеристик проявленного серебра зависят от концентрации ПЭГ в проявителе. В работе [2] показано, что введение ПЭГ в щавелево-железный проявитель приводит к существенному увеличению скорости проявления в послепроцессном периоде. Это увеличение скорости проявляется в том, что возрастание индукционного периода проявления происходит в меньшей степени, чем в случае не содержащего ПЭГ проявителя. В то же время предельная оптическая плотность и максимальная величина фотографической чувствительности увеличиваются. Указанные изменения скорости проявления и оптических характеристик проявленного серебра зависят от концентрации ПЭГ в проявителе.

Н. М. ЗЮСКИН

О ФУНКЦИЯХ НЕКОТОРЫХ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ФОТОГРАФИЧЕСКОМ ПРОЯВЛЕНИИ

Некоторые тиазиновые красители оказывают разнообразное влияние на фотографический слой. При обработке слоя растворами метиленового голубого до экспозиции происходит десенсибилизация. Обработка слоя метиленовым глубым перед проявлением вызывает вуаль, а при введении в проявляющий раствор этот краситель ускоряет процесс проявления, сокращая индукционный период.

Существует мнение, что при действии метиленового голубого на фотографический слой перед проявлением возникает скрытое изображение без действия света [1]. На основании спектрографического исследования красителя, адсорбированного на бромиде серебра, считают, что десенсибилизация вызывается мономером метиленового голубого, а вуалирование — димером [2]. Вуалирование происходит только при большой поверхностной концентрации красителя.

Однако накоплен материал, свидетельствующий о том, что вуалирующее действие зависит от рода применяемого проявителя. Оно хорошо выражено в щелочном гидрохиноновом и в павелевожелезном проявителях. При проявлении же физическим и метоловым проявителями без щелочи вуалирование не наступает [3].

Нами производилась десорбция красителя с бромистого серебра перед проявлением слоя и изучалось влияние ее на вуалирование и десенсибилизацию.

Диапозитивные пластинки купали в течение 2 мин. в 0.01%-м растворе метиленового голубого; после этого избыток раствора убирали с поверхности слоя фильтровальной бумагой, пластинки подвергали настаиванию в этиловом спирте 96°, водно-спиртовой смеси (50%) и дистиллированной воде. Смена растворов происходила три раза с промежутками через три часа. После этого пластинки разрезали пополам; одну половину подвергали общей засветке и проявлению в проявителе Чибисова в течение 5 мин., вторую проявляли в том же проявителе без засветки.

Оказалось, что промывание в водно-спиртовой смеси устраняет вуалирующее действие метиленового голубого; промывка в этиловом спирте уменьшает вуалирующее действие, в результате промывания водой вуалирующее действие или увеличивается, или остается таким же, каким было и до промывки. Эти данные иллюстрируются приводимой ниже таблицей.

В то же время после промывки водно-спиртовой смесью в указанных условиях десенсибилизирующее действие метиленового голубого остается.

На основании этих данных можно сделать вывод, что вуалирование метиленовым голубым не вызывается непосредственно адсорбцией красителя бромистым серебром. Сопопоставляя то обстоятельство, что вуалирую-

щее действие имеет место при достаточно большой концентрации красителя и адсорбция того количества красителя, которое вызывает десенсибилизация, имеет необратимый характер, можно полагать, что вуалирующее действие вызывается избыточным количеством красителя. Десорбция этого количества красителя в водно-спиртовых смесях делает вполне правдоподобным предположение о том, что вуалирующее действие вызывается димерами красителя, которые переходят в мономеры при действии этого растворителя. Сохранение вуали после промывки спиртом может быть объяснено отсутствием набухания желатина и затрудненным прониканием растворителя в слой.

Была произведена попытка отмычки красителя путем электрофореза. Для этой цели пластинка помещалась в сосуд с водой между электродами, на которые налагалось напряжение 120 в постоянного тока. После двух часов пластинка засвечивалась и проявлялась.

В местах слоя, расположенных ближе к аноду, вуалирующее действие красителя исчезало и оставалось только десенсибилизирующее.

Вуалеобразование от метиленового голубого наблюдается и при предварительном купании слоя в растворе красителя, и при прибавлении красителя к проявителю. В последнем случае вуалеобразование оказывается меньшим; во многих случаях прибавление раствора красителя к проявителю сопровождается образованием осадка.

При исследовании вуалирования метиленовым голубым было установлено, что в таких проявителях, как амидоловый, работающих в нейтральной или кислой среде, вуалирование значительно уменьшено, в павелевожелезном проявителе с комплексообразующим веществом в виде трилона Б вуалирующее действие сведено к минимуму, а в том же проявителе с добавкой аммиака — не наблюдается.

Вуалирующее действие метиленового голубого может быть использовано для следующих практических целей: открытие тиазиновых красителей, в том числе и в присутствии иных красителей [4], и изготовление предварительно растриванной пленки [5], которая в зависимости от способа обработки может быть использована для получения как негативного, так и позитивного растров; в первом случае используется десенсибилизирующее действие красителя при проявлении в проявителе, который не вызывает вуали, во втором — проявление в проявителе, в котором присутствие красителя вызывает вуаль.

Вуалирующее действие метиленового голубого и иных тиазиновых красителей не может рассматриваться изолированно от ускоряющего действия тиазиновых красителей при фотографическом проявлении, использование которого предполагалось для практических целей [6]. Вуалирующее действие таких проявителей подавляется бромидом калия, а осаждение красителя предотвращается добавлением растворителей либо коллоидов. При образовании вуали под действием метиленового голубого обнаруживаются те же закономерности, что и при ускорении проявления тиазиновыми красителями. В случае вуалеобразования эти закономерности еще усложняются и тем, что в некоторых проявляющих растворах метиленовый голубой и иные тиазиновые красители выпадают из раствора в виде осадков и затем восстановление красителя происходит в твердой фазе. Таким образом, вуалирующее действие не только может быть рас-

Влияние промывания на вуалирующее действие метиленового голубого

Вид обработки слоя с красителем	Оптическая плотность вуали
Без промывки	0.58
Промывка спиртом . .	0.32
Промывка водно-спиртовой смесью	0.15
Промывка водой	0.88

считаемо в зависимости от ускорения проявления в результате образования продуктов с семихионной структурой, но и усугубляется осаждением красителя в слое, что несомненно должно сказываться в усиленном вуалеобразовании. Действительно, при исследовании различных проявителей оказалось, что усиленное вуалеобразование обычно связано с осаждением красителя из проявителя. Проявители, в которых метиленовый голубой осадка не дает, обычно обладают уменьшенным вуалеобразованием.

Как известно [7], действие тианзиновых красителей в гидрохиноновом проявителе шлолось с точки зрения суперрадикальных свойств, причем предполагается, что положительно заряженный семихион облегчает проявление отрицательно заряженной частицы восстановителя — проявителя (по Дэйвису). В данном случае метиленовый голубой ведет себя так же, как и некоторые иные основные красители, в частности фенолафранин и четвергачные основания.

Лешевски [8] обратил внимание на то, что некоторые красители в дейкоформе, например сафранин Т и метиленовый голубой, являются проявителями и что ускоряющее действие таких красителей на гидрохиноновые проявители может быть примером суперрадикального проявления, если принять для него регенерационный механизм. Газловская исследовала и резорцин может действовать как проявитель посредством света с красителем сафранин Т и метиленовый голубой, причем суперрадикальность в сложных проявителях (и в данном случае) обнаруживается тогда, когда восстановитель формирует с одним из компонентов легко может восстанавливать окисленные компоненты серебра и желatine, а другой компонент может восстанавливать окисленную форму желатина.

Влияние непереносимых красителей, в частности метиленовый голубой, первоначально приписывали непосредственно к прилипшему раствору, однако это привело к изменению в проявителе, в частности краситель вымывался из раствора и затем обесцвечивался. Поэтому при дальнейшем опыте светочувствительные слои купали в растворе с более высокой концентрацией, затем подвергли кратковременному вымыванию в водопроводной воде и переносили в проявитель. В этом случае после проявление и фиксирования слои оказались совершенно белыми, проявление сопровождалось купанием в ванне из 2% раствора уксусной кислоты.

Действие метиленового голубого в проявителе Чибисова при проявлении диапозитивных пластинок представлено на рис. 1 и 2. Пластинка купалась в растворе метиленового голубого в течение 2 мин. На рис. 1 представлены характеристические кривые для концентрации метиленового голубого 0,05% и времени проявления 0,5, 1 и 2 мин.; на рис. 2 — те же для концентрации 0,5%. Из рассмотрения этих кривых видно, что ускорение процесса проявления в его начальных стадиях пропорционально увеличению концентрации метиленового голубого в проявляющем растворе. Нарастание вуала происходит при этих концентрациях скорее, чем нарастание плотностей в области малых экспозиций. При малых концентрациях метиленового голубого имеет место уменьшение периода индукции, которое можно наблюдать вследствие меньшей вуализации.

Если в начале проявления происходит усиленное вуалеобразование, как, например, при купании в растворах метиленового голубого значительных концентраций, то точное определение времени индукции становится затруднительным, так как образование вуала опережает проявление скрытого изображения.

Из рассмотрения кривых на рис. 1 и 2 заметно, что в области больших экспозиций оптические плотности изображения, проявленного в присутствии метиленового голубого, оказываются меньшими, чем в случае проявления без красителя, при значительном нарастании вуала и увеличении

плотностей в области малых экспозиций. При этом в некоторых случаях происходит частичное обращение изображений. Подобный эффект не наблюдается в равной мере на всех фотографических материалах. Он хорошо выражен на диапозитивных и электрофотографических пластинках, а также на пластинках репродукционных штриховых.

При исследовании влияния на процесс проявления концентрации проявляющих веществ, щелочности проявителя и концентрации растворимого бромида оказалось, что решающей для уменьшения оптических плотностей в области больших экспозиций в проявителе в присутствии

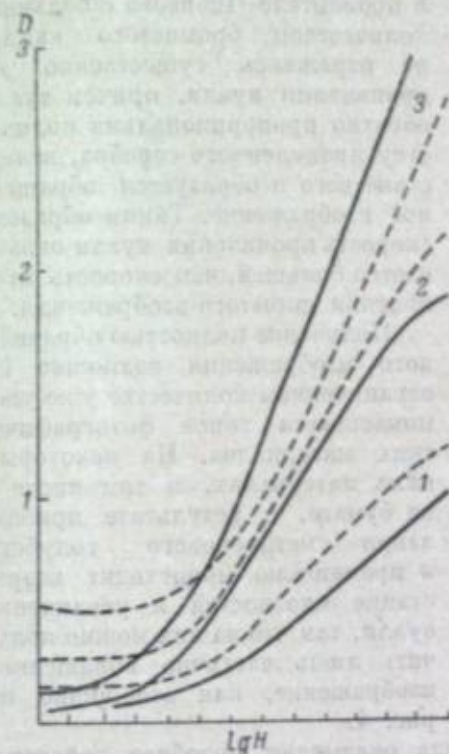


Рис. 1. Действие 0,05%-го метиленового голубого в проявителе Чибисова. 1 — $t_{\text{пр}} = 0,5$ мин.; 2 — $t_{\text{пр}} = 1$ мин.; 3 — $t_{\text{пр}} = 2$ мин. Сплошные кривые — без красителя; пунктирные — с красителем.

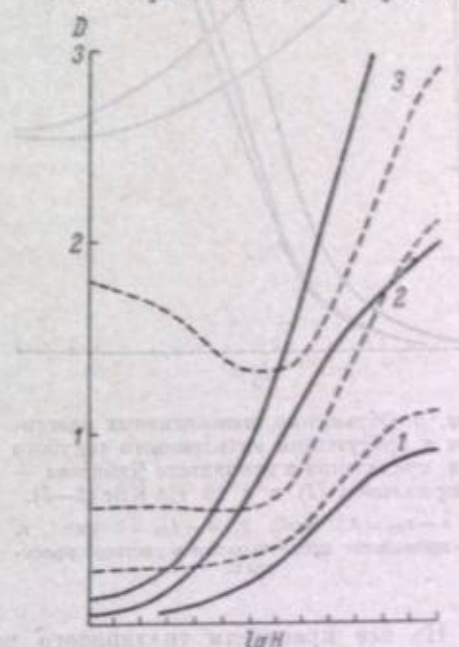


Рис. 2. Действие 0,5%-го метиленового голубого в проявителе Чибисова. Обозначения те же, что и на рис. 1.

метиленового голубого является концентрация растворимого бромида. На рис. 3 представлены характеристические кривые, полученные в следующих условиях: экспонированные сенситограммы на диапозитивных пластинках купали в растворе метиленового голубого концентрации 0,05% в течение 2 мин., затем ополаскивали водой, после чего переносили в проявитель Чибисова, содержащий бромистый калий в концентрации 10 г/л. В результате такой обработки можно получить полностью обращенное изображение, в котором позитивное изображение, состоящее в значительной степени из дихроической вуали, накладывается на слабое негативное изображение.

Полное обращение изображения на диапозитивных пластинках происходит и в высокощелочном проявителе с большим количеством бромистого калия следующего состава.

Гидрохинон	30 г	на 1 л
Сульфит безводный	60 *	на 1 л
Едкий натр	25 *	на 1 л
Бромистый калий	20 *	на 1 л
Вода	До 1 л	
Проявление	15—20 сек.	

При сравнении характеристических кривых изображения, полученного в проявителе с увеличенным количеством бромистого калия, и изображения, проявленного в том же проявителе после обработки раствором красителя (рис. 3), можно видеть, что метиленовый голубой в значительной степени тормозит проявление скрытого изображения в проявителе Чибисова с большим количеством бромистого калия, не отражаясь существенно на проявлении вуали, причем вуаль обратно пропорциональна количеству проявленного серебра, вследствие чего и образуется обращенное изображение. Таким образом, скорость проявления вуали оказывается большей, чем скорость проявления скрытого изображения.

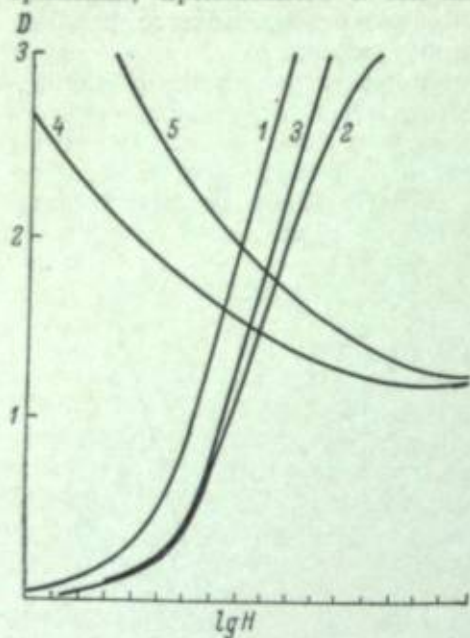


Рис. 3. Обращение диапозитивных пластинок в присутствии метиленового голубого при проявлении в проявителе Чибисова — нормальном (1) и с 10 г/л KBr (2—5).

2, 4 — $t_{пр} = 3.5$ мин.; 3, 5 — $t_{пр} = 7$ мин.; 4, 5 — проявление после купания в растворе красителя.

Не все красители тиазинового ряда оказывают подобное действие. Тионин вызывает сокращение периода индукции без образования значительной вуали, не приводя к обращению изображения, а янус зеленый вызывает значительную вуаль без обращения изображения.

С помощью метиленового голубого оказывается возможным воспроизвести эффект Сабаттье без действия света, подобно тому как это происходит при действии арсенита натрия: изображение проявлялось в проявителе Чибисова, промывалось в проточной воде 10 мин., купалось в растворе метиленового голубого в течение 2—4 мин., ополаскивалось водой и затем вновь проявлялось в проявителе Чибисова. На диапозитивных пластинках в результате такой обработки получалось частично обращенное изображение, как показано на рис. 5. И в этом случае вуаль не образуется в местах с проявленным изображением. Зависимость имеет примерно такой же вид, как и для эффекта Сабаттье в результате действия второй диффузной засветки. Эффект Сабаттье без действия света, хотя в значительно меньшей степени, вызывается и на таких негативных мате-

риалах, на которых обращение изображения в результате купания пластинки перед проявлением в растворе метиленового голубого не наступает, а именно на полутонных репродукционных пластинках.

Таким образом, различия в действии тиазиновых красителей на фотографических материалах, приводящем к образованию обращенного изображения, имеют количественный характер, завися, очевидно, от ряда причин — адсорбции красителя слоем, соотношения скорости проявления вуали и скрытого изображения, состава и дисперсности галлоидного серебра. Значительно легче происходит обращение материалов типа диапозитивных пластинок. В некоторых случаях обращенное изображение, несмотря на значительную вуаль (до $D_0 = 1$), может быть пригодным для технического использования, если принять во внимание скорость его получения. Таким образом, тиазиновые красители в присутствии большого количества растворимых бромидов могут замедлять проявление скрытого изображения, ускоряя образование вуали.

Замечено, что в случае кратковременного проявления в присутствии метиленового голубого образуется обращенное изображение из красителя, которое становится незаметным при более длительном проявлении и исчезает при фиксировании и промывке [9]; как показали наши эксперименты, это действительно имеет место. Здесь, очевидно, следует принимать во внимание и упоминавшуюся выше сопряженную реакцию окисления-восстановления в системе галлоидное серебро—проявитель—краситель, в пользу чего свидетельствует образование обращенного изображения из красителя, который в местах с проявляющимся изображением обесцвечивается скорее, чем в иных местах слоя.

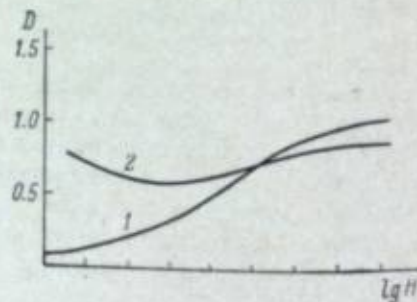


Рис. 4. Обращение негативной пленки в проявителе Н1 (1) и с предварительным купанием в 0.05%-м растворе метиленового голубого (2).

риалах, на которых обращение изображения в результате купания пластинки перед проявлением в растворе метиленового голубого не наступает, а именно на полутонных репродукционных пластинках.

Таким образом, различия в действии тиазиновых красителей на фотографических материалах, приводящем к образованию обращенного изображения, имеют количественный характер, завися, очевидно, от ряда причин — адсорбции красителя слоем, соотношения скорости проявления вуали и скрытого изображения, состава и дисперсности галлоидного серебра. Значительно легче происходит обращение материалов типа диапозитивных пластинок. В некоторых случаях обращенное изображение, несмотря на значительную вуаль (до $D_0 = 1$), может быть пригодным для технического использования, если принять во внимание скорость его получения. Таким образом, тиазиновые красители в присутствии большого количества растворимых бромидов могут замедлять проявление скрытого изображения, ускоряя образование вуали.

Замечено, что в случае кратковременного проявления в присутствии метиленового голубого образуется обращенное изображение из красителя, которое становится незаметным при более длительном проявлении и исчезает при фиксировании и промывке [9]; как показали наши эксперименты, это действительно имеет место. Здесь, очевидно, следует принимать во внимание и упоминавшуюся выше сопряженную реакцию окисления-восстановления в системе галлоидное серебро—проявитель—краситель, в пользу чего свидетельствует образование обращенного изображения из красителя, который в местах с проявляющимся изображением обесцвечивается скорее, чем в иных местах слоя.

Выводы

Помимо десенсибилизации, вуалирования и ускорения процесса проявления, некоторые тиазиновые красители могут вызывать замедление процесса проявления фотографического слоя, получившего большую экспозицию, приводя при большой концентрации растворимого бромида к обращению изображения.

Вуалеобразование в результате действия метиленового голубого является следствием процесса проявления.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. Meidinger, Handb. wiss. Photograph., 1932, 5, 253.
- [2] S. Dähne, Z. wiss. Photograph., 1962, 56, 71.
- [3] Н. М. Зюскин, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1964, 9, 11.
- [4] Н. М. Зюскин, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1962, 7, 460.
- [5] Н. М. Зюскин, Авт. свид. СССР 159104; Бюлл. изобр., 1963, № 23.
- [6] J. Rzymkowski, Pat. FRG 932836.
- [7] J. F. Willems, G. F. Van Veelen, Photograph. Sci. Engng., 1962, 6, 39.
- [8] G. J. Levenson, Докл. на II Междунар. конф. по чистой и прикл. химии, Лондон, 1947.
- [9] H. Lüppo-Cramer, Photograph. Kor., 1934, 70, 113, 841.

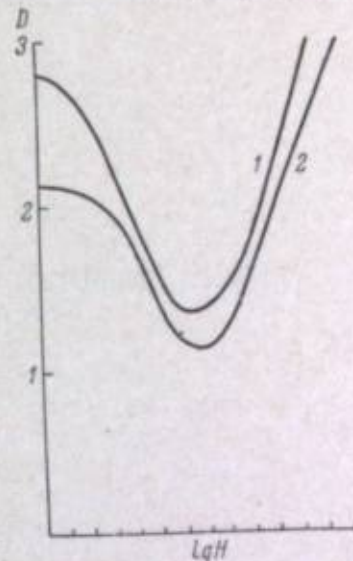


Рис. 5. Эффект Сабаттье под действием метиленового голубого вместо второй засветки.

1 — первое проявление в проявителе Чибисова в течение 15 сек., второе проявление в том же проявителе с 10 г/л KBr; 2 — первое и второе проявления в проявителе Чибисова по 5 мин.

Л. В. КРАСНЫЙ-АДМОНИ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДУБЯЩЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Дубящее проявление находит широкое применение в различных процессах, связанных с изготовлением печатных форм. Однако изучение закономерностей дубящего проявления представляет интерес еще и потому, что для химии фотографических процессов очень важны реакции с участием продуктов окисления проявляющих веществ. В некоторых новых работах указывается на существенное значение свободных радикалов семихинонов для характеристики процесса проявления [1—3]. Уже доказанной считается роль свободных радикалов производных *n*-фенилендиамина в процессе цветного проявления [4].

В настоящей работе были исследованы отдельные элементы дубящего проявления и сделана попытка объяснить некоторые явления с точки зрения процессов, протекающих с участием свободных радикалов семихинонов. В исследовании применялся фотометрический метод измерения высоты рельефа, полученного в результате дубящего проявления [5].

Об особенностях кинетики дубящего проявления

Литературные данные о дубящем проявлении матричных галогенидосеребряных слоев позволяют считать, что градационные характеристики этих слоев сравнительно мало зависят от условий проявления, определяясь в первую очередь условиями экспонирования [6, 7]. Настоящее исследование было предпринято с целью более подробного изучения влияния условий проявления на основные характеристики рельефного изображения. Был применен проявитель I, содержащий 5.5 г пирокатехина, 1.2 г сульфита натрия безводного, 1.0 г бромистого калия и 120 г углекислого натрия безводного на 1 л воды. Опыты проводились с матричной пленкой М-2, подвергавшейся экспонированию длительностью 90 сек. в сенситометре ФСР-4 через светофильтр ЖС-18. Дубящее проявление осуществлялось в проявительном приборе ФКЦ-12 при температуре $20 \pm 0.5^\circ \text{C}$. Продолжительности проявления составляли 2, 4, 8, 16 и 32 мин. Рельеф получался в результате 10-минутной обработки водой, нагретой до $45 \pm 0.5^\circ \text{C}$. Измерение сенситограмм проводили денситометромДФЭ-10. При определении светочувствительности на рельефных сенситограммах [S_p] в качестве критерия использовалась величина оптической плотности, находящаяся в пределах интервала линейной зависимости от высоты рельефа [5]. Параллельно определялись величины светочувствительности по серебряному изображению [S_e] на сенситограммах, которые после дубящего проявления подвергали фиксации и промывке. В качестве критерия свето-

чувствительности использовалась величина оптической плотности, равная $0.5 + D_0$. Определяли также величины коэффициентов контрастности рельефного [γ_p] и серебряного [γ_e] изображений. Помимо нахождения величин светочувствительности рельефного и серебряного изображений, находили их отношение $\frac{S_p}{S_e}$, названное фактором дублирования. Полученные данные приведены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, величина γ_p остается практически неизменной при изменении продолжительности проявления от 2 до 32 мин. Аналогичные результаты получил Тэлл при работе с пирогалловым проявителем [8]. Величина фактора дублирования практически не зависит от продолжительности проявления в интервале от 2 до 16 мин.

Такие же результаты были получены при изучении кинетики обработки в дубящем проявителе II несколько измененного состава: пирокатехина — 5.5 г, сульфит натрия безводного — 0.6 г, калий бромистый — 1.0 г, натрий углекислый безводный — 60 г на 1 л воды. Ниже приводятся величины фактора дублирования.

Продолжительность проявления, мин.	4	8	16	32
Фактор дублирования	1.3	1.4	1.4	1.3

Изменение концентраций углекислого натрия и сульфита натрия в 2 раза практически не отразилось на величине γ_p .

Изменение концентрации бромистого калия в проявителе I от 1 до 4 г/л также не привело к изменению градационной характеристики рельефа.

Величины $\frac{S_p}{S_e}$ и γ_p в условиях данного опыта не зависят практически ни от продолжительности проявления, ни от концентрации бромистого калия.

Независимость в известном интервале значений фактора дублирования от продолжительности проявления в обследованных проявителях служит практическим подтверждением возможности использования этой величины в качестве критерия эффективности действия дубящих проявителей.

При анализе особенностей кинетики дубящего проявления, а также некоторых явлений, излагаемых ниже, были использованы следующие представления. Продукты окисления проявляющих веществ, среди которых существенную роль играет семихинон [1—3], способны полимеризоваться в щелочной среде [4, 9]. Образующиеся полимеры могут задубливать желатин [4, 9, 10]. Предполагалось, что полимеризация инициируется свободным радикалом — семихиноном. Это находится в соответствии с некоторыми данными, полученными методом электронного парамагнитного резонанса [11].

Можно высказать следующее предположение относительно причин независимости γ_p от условий проявления. На проявляемом участке задубливание начинается и продолжается благодаря образованию полимеров, для которых вероятность образования поперечных связей может быть выше, чем для мономеров. При этом отдельные молекулы полимера вы-

Таблица 1

Продолжительность проявления, мин.	S_p	S_e	γ_p	γ_e	$\frac{S_p}{S_e}$
2	9.6	3.5	5.4	0.68	2.7
4	12.6	4.7	5.8	0.91	2.7
8	16.3	6.3	5.4	0.98	2.6
16	21.7	8.1	5.3	1.22	2.7
32	26	8.2	5.3	1.32	3.2

растают до предельной величины, в то время как большинство молекул мономера остается незатронутым [12]. Ввиду этого некоторые различия в количестве окисленной формы, образующейся на участках, получивших разные экспозиции, по-видимому, будут мало сказываться на концентрации полимеров предельного молекулярного веса.

Изучение дубящих свойств продуктов окисления различных проявляющих веществ

В литературе описано несколько работ, в которых делается попытка сопоставить дубящее действие различных проявляющих веществ [8, 9]. Настоящее исследование ставило своей целью сопоставить дубящее действие различных проявляющих веществ в условиях, представляющих интерес для практики некоторых копрографических процессов. В работе использовался проявитель III, содержащий 1.0 г сульфата натрия, 1.0 г бромистого калия, 125 г углекислого натрия безводного и 0.05 г · моль проявляющего вещества на 1 л раствора. Экспонирование производили в сенситометре ФСР-4 через серый светофильтр. Продолжительность проявления составила 6 мин. Величина pH всех исследуемых проявителей составила 10.8. Результаты исследования приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Проявляющее вещество	S_p	S_c	$\frac{S_p}{S_c}$	Примечание
Пирогаллол	74	4.3	17.6	
Пирокатехин	68	2.9	23.4	
Адуrol	46	3.6	12.8	
Гидрохинон	13.6	2.9	4.7	
Этилксиэтилпарафенилендиамин	0	2.0	0	Едва различимые следы рельефа.
Амидол	0	2.0	0	Полное отсутствие рельефа.
Глицин	0	3.2	0	То же.
Метол	0	4.6	0	» »
Фенидон	0	2.2	0	» »
Парафенилендиамин	0	2.2	0	» »
Ортофенилендиамин	0	0	0	Очень слабое серебряное изображение, полное отсутствие рельефа.
Резорцин	—	—	—	Серебряное изображение, рельеф отсутствует.
Флороглюцин	—	—	—	То же.

Как видно из результатов опыта, дубящим действием в данных условиях обладают лишь *o*- и *p*-полнооксибензолы и их производные. Это может быть связано с тем, что семихиноны *p*-фенилендиамина и его производных не проявляют тенденции к димеризации [13]. В отличие от данных некоторых других работ пирокатехин обнаружил значительно более сильное дубящее действие, чем гидрохинон. Можно предположить, что здесь играет роль более сильная диссоциация на свободные радикалы у орто-соединений, чем в случае соответствующих пара-соединений [14]. Продукты окисления адурала (бромгидрохинона) дубят желатин энергичнее, чем продукты окисления гидрохинона. Это может быть связано с тем, что полимеризация протекает легче при введении отрицательных групп, например галогенов [12]. Чтобы уточнить соотношение дубящего действия пирогаллола и пирокатехина, последние были испытаны в составе проявителя IV, отличающегося от III уменьшенным содержанием углекислого натрия

(75 г/л). В этом случае для пирогаллола и пирокатехина величины S_p составили соответственно 39 и 7.6, а величины $\frac{S_p}{S_c}$ — 11.1 и 1.9. Это позволяет высказать предположение, что продукты окисления пирогаллола по сравнению с таковыми пирокатехина легче полимеризуются. По-видимому, в проявителе III имеет место сильная дегидратация эмульсионного слоя, что создает благоприятные условия для дубления молекулами сравнительно малого размера. Надо отметить, что в измененных условиях при использовании гидрохинона в качестве проявляющего вещества рельеф не был получен.

Исследование дубящих проявителей с фенидоном

Как было установлено ранее, введение фенидона в некоторые дубящие проявители [15] или матричные галоидосеребряные бумаги [16] может способствовать эффективному задубливанию. При этом наибольший практический эффект достигался при использовании в проявляющей системе сочетания фенидона с гидрохиноном. В настоящей работе было предпринято исследование влияния соотношения гидрохинона и фенидона на ве-

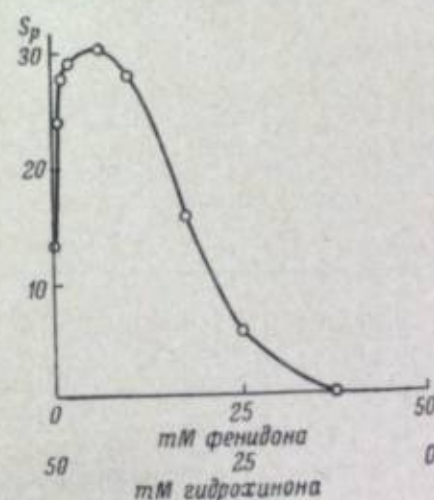


Рис. 1. Зависимость светочувствительности рельефа от соотношения гидрохинона и фенидона в дубящем проявителе.

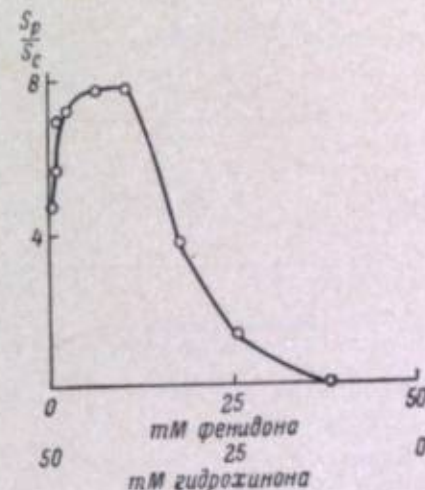


Рис. 2. Зависимость фактора дубления от соотношения гидрохинона и фенидона в дубящем проявителе.

личины светочувствительности рельефного изображения и фактора дубления. Метод испытания полностью совпадал с описанным в предыдущем разделе. Общее количество проявляющего вещества во всех проявителях оставалось равным 0.05 М, а величина pH составляла 10.8.

Полученные данные представлены на рис. 1 и 2. Как видно из этих рисунков, в области значительных концентраций гидрохинона и малых концентраций фенидона наблюдается с ростом последней довольно существенное повышение эффективности дубящего действия, причем сам фенидон не обладает способностью задубливать эмульсионный слой в процессе проявления. Некоторые данные свидетельствуют о том, что при окислении 1-фенил-3-пиразолидона в процессе проявления образуется свободный радикал [17]. Можно предположить, что этот радикал способен инициировать полимеризацию хинонов, тем самым усиливая дубящее действие. Другое предположение заключается в том, что свободный радикал, обра-

зубый при окислении 1-фенил-3-пирозолидона, сдвигает равновесие, которое может иметь место в проявляющей системе [4, 18], в сторону образования семихинона. В свою очередь увеличение концентрации инициатора — семихинона — приводит к увеличению скорости иницирования [19].

Более энергичное образование полимеров, которое предполагается в обоих случаях, по-видимому, может изменить условия диффузии окисленной формы проявляющего вещества в эмульсионном слое. Ввиду этого была сделана попытка проверить влияние фенидона на диффузию окисленной формы гидрохинона по методу, который предложили Блюмберг и Федорук [20]. Определялись величины разрешающей способности рельефного изображения $[R_p]$ и серебряного изображения $[R_e]$, и по ним находилось отношение $\frac{R_p}{R_e}$. В опытах использовался проявитель V, содержащий 5.5 г гидрохинона, 1.2 г сульфита натрия, 1.0 г бромистого калия и 120 г углекислого натрия безводного на 1 л раствора. При изучении влияния фенидона последний вводился в проявитель в количестве 0.002 М. Экспонирование производилось на резольвомetre CP-17. Значения $\frac{R_p}{R_e}$, полученные при обработке в гидрохиноновом и фенидон-гидрохиноновом проявителях, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Проявитель	$\frac{R_p}{R_e}$ при $t_{пр.}$ (мин.), равном				
	2	4	8	16	32
Гидрохиноновый	0.36	0.39	0.39	0.42	0.42
Фенидонгидрохиноновый . .	0.62	0.57	0.57	0.57	0.57

Данные табл. 3 свидетельствуют о тенденции к возрастанию величины $\frac{R_p}{R_e}$ при введении в проявитель фенидона. По-видимому, наличие фенидона в проявляющей системе затрудняет диффузию окисленной формы. Это явление также можно объяснить исходя из предположения, что свободный радикал фенидона так или иначе способствует полимеризации хинонов. Очевидно, с возрастанием молекулярного веса уменьшается скорость диффузии молекулы.

О влиянии сульфита натрия на процесс дубящего проявления

Общезвестно, что сульфит натрия может играть роль регулятора дубящего действия проявителей. Поэтому было предпринято исследование влияния концентрации сульфита натрия на величину фактора дублирования. В опыте использовался энергичный дубящий проявитель VI состава: пирокатехин — 5.5 г, бромистый калий — 1.0 г, углекислый натрий безводный — 75 г, сульфит натрия безводный — 150 г на 1 л раствора. Количество сульфита натрия было переменным. Данные, полученные при продолжительности проявления 8 или 16 мин., представлены на рис. 3. Надо отметить, что особенно резкое падение величины фактора дублирования наблюдается в области наименьших концентраций сульфита натрия. Для

понимания механизма воздействия сульфита на процесс дубящего проявления необходимо иметь в виду, что моносulfонат гидрохинона может получаться в результате реакции сульфита натрия с семихиноном и что полимеризация продуктов окисления проявляющего вещества предотвращается сульфитом натрия [9]. Можно предположить, что сильное влияние сульфита натрия на процесс дубящего проявления обусловлено в первую очередь затруднением полимеризации продуктов окисления проявляющего вещества вследствие связывания инициатора полимеризации — семихинона.

Влияние полиоксибензолов на процесс дубящего проявления

В литературе имеются сведения относительно замедляющего действия резорцина на процесс проявления, причем объясняется это связыванием продуктов окисления гидрохинона [21]. С другой стороны, известно, что фенолы, в частности гидрохинон, могут быть ингибиторами радикальной полимеризации [12]. Ввиду этого представляло интерес проверить, как влияют некоторые полиоксибензолы на процесс дубящего проявления. В качестве контрольного был использован пирокатехиновый проявитель IV, в котором при всех исследованных продолжительностях обработки (4, 8 и 16 мин.) был получен хороший рельеф. При введении в этот проявитель гидрохинона, флороглюцина и резорцина в количестве по 0.025 М рельеф не был получен ни в одном случае даже при продолжительности проявления 16 мин.

Аналогичные результаты были получены с гидрохиноновым проявителем, приготовленным по рецепту III. Его испытание проводилось в условиях, описанных в разделе 2 настоящей работы. Установлено, что и в этом случае введение резорцина и флороглюцина полностью уничтожило дубящее действие. Введение пирокатехина привело к тому, что фактор дублирования уменьшился приблизительно в 2 раза. Можно предположить, что причиной уменьшения дубящего действия в обследованных проявителях является ингибирующее действие некоторых полиоксибензолов на процесс полимеризации продуктов окисления проявляющих веществ.

Выводы

1. Исследована кинетика обработки матричных пленок в дубящих пирокатехиновых проявителях. Показано, что коэффициент контрастности рельефа практически не зависит от продолжительности проявления. В качестве критерия аффективности действия дубящих проявителей выбран фактор дублирования, представляющий собой отношение светочувствительностей рельефа и серебряного изображения.
2. Изучена способность продуктов окисления некоторых проявляющих веществ задубливать желатин.
3. Исследовано влияние соотношения гидрохинона и фенидона в проявителе на величины светочувствительности рельефа и фактора дублирования.
4. Показано, что сульфит натрия и некоторые полиоксибензолы могут препятствовать процессу задубливания желатина продуктами окисления проявляющих веществ.

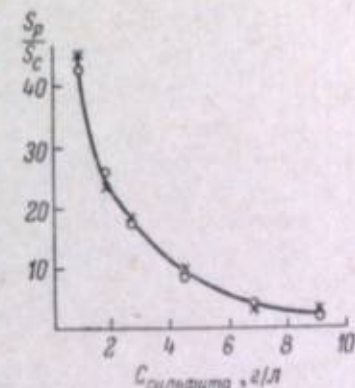


Рис. 3. Зависимость фактора дублирования от концентрации сульфита натрия при $t_{пр.}$ равном 8 мин. (крестик) и 16 мин. (кружки).

Применение облученных некоторых веществ на основе гетерогенных систем для дубления желатинных объектов продуктами окисления окисляющей формы дитиокарбонильных соединений.

В заключение статьи своим приятным сотрудникам благодарим профессора И. В. Писковерова и И. В. Давыдову за предоставленные материалы и консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1199.
2. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1200.
3. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1201.
4. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1202.
5. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1203.
6. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1204.
7. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1205.
8. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1206.
9. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1207.
10. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1208.
11. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1209.
12. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1210.
13. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1211.
14. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1212.
15. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1213.
16. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1214.
17. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1215.
18. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1216.
19. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1217.
20. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1218.
21. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1219.
22. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1220.
23. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1221.
24. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1222.
25. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1223.
26. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1224.
27. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1225.
28. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1226.
29. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1227.
30. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1228.
31. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1229.
32. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1230.
33. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1231.
34. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1232.
35. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1233.
36. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1234.
37. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1235.
38. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1236.
39. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1237.
40. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1238.
41. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1239.
42. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1240.
43. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1241.
44. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1242.
45. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1243.
46. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1244.
47. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1245.
48. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1246.
49. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1247.
50. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1248.
51. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1249.
52. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1250.
53. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1251.
54. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1252.
55. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1253.
56. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1254.
57. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1255.
58. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1256.
59. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1257.
60. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1258.
61. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1259.
62. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1260.
63. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1261.
64. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1262.
65. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1263.
66. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1264.
67. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1265.
68. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1266.
69. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1267.
70. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1268.
71. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1269.
72. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1270.
73. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1271.
74. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1272.
75. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1273.
76. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1274.
77. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1275.
78. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1276.
79. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1277.
80. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1278.
81. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1279.
82. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1280.
83. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1281.
84. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1282.
85. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1283.
86. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1284.
87. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1285.
88. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1286.
89. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1287.
90. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1288.
91. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1289.
92. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1290.
93. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1291.
94. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1292.
95. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1293.
96. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1294.
97. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1295.
98. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1296.
99. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1297.
100. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1298.
101. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1299.
102. И. В. Писковеров, И. В. Давыдова, Доклады Академии наук СССР, 1964, № 1300.

Е. Ф. РУЛЬ, М. С. ХАЙКИН, Г. В. ДЕРСТУГАНОВ,
З. В. БАБЕКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДУБЯЩЕ-ПРОЯВЛЯЮЩИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 7,8-ДИОКСИКУМАРИНА

При печати цветных фильмокопий гидротипным способом матрицы, несущие на себе рельеф вымывания, получают при помощи дубящего проявления, при котором дубление желатинны происходит продуктами окисления проявляющих веществ. В качестве последних в большинстве случаев применяются пирогаллол и пирокатехин, так как продукты окисления других известных проявляющих веществ слабо дубят желатину, либо дубят с образованием неудовлетворительной структуры рельефа, либо не обеспечивают требуемых градационных характеристик изображения [1].

Пирогаллоловые и пирокатехиновые дубящие проявители обладают рядом существенных недостатков. Пирогаллоловые проявители подвержены быстрому окислению при хранении, что усложняет их технологическое использование. Пирокатехиновые проявители лучше сохраняются, но рельефы, получаемые в них, имеют грубую структуру.

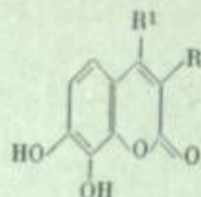
Введение метола [2] или фенидона [3] в пирогаллоловые и пирокатехиновые проявители ускоряет дубящее проявление, но не улучшает сохраняемости проявителей.

Для увеличения разрешающей способности цветных изображений и улучшения вида характеристической кривой рельефов предложено в метол-пирогаллоловый дубящий проявитель вводить тиосульфат натрия [4]. По нашим наблюдениям, это, кроме того, облегчает отмывание рельефа, однако приводит к накоплению в проявителе серебра и к безвозвратным потерям последнего.

Большинство ароматических производных пирогаллола и пирокатехина, содержащих алкильную, арилальную, карбонильную, карбоксильную группы или атом галогена, уступает по дубяще-проявляющим свойствам пирогаллолу [5].

Ранее нами было показано, что ацилирование одной из оксигрупп пирогаллола ароматическими карбоновыми кислотами несколько улучшает сохраняемость проявителей. Следовало ожидать, что дафетины — кислородсодержащие проявляющие вещества (производные пирогаллола и пирокатехина) — будут также обладать повышенной сохраняемостью в щелочных растворах по сравнению с пирогаллолом. В связи с этим нами

были исследованы дубяще-проявляющие свойства некоторых алкильных производных дафнетина:



где R, R¹ — H или алкил.

Исследование дубяще-проявляющих свойств дафнетина проводилось путем экспонирования матричных пленок М-1-П в цветном сенситометре ЦС-2, проявления в щелочных растворах исследуемых веществ, окрашивания полученных сенситограмм (матриц) и измерения получаемых оптических плотностей изображения на денситометре ЦД-7.

Структура матричных рельефов оценивалась путем рассматривания в микроскоп ($\times 120$) полей окрашенных сенситограмм ($D=0.3$), которые получались при проявлении в испытуемых растворах после их выставления в закрытых колбах. Оценка структуры производилась по пятибалльной системе [5]. Нами замечено, что при хранении дубящих проявителей структура матричных рельефов изменяется. По изменению структуры судили о сохранности проявителей.

Алкильные производные дафнетина проявляют с избирательным дублированием желатинового слоя, причем на свойства этих соединений также оказывает влияние величина алкильного остатка в пириновом кольце. Как можно видеть из данных, представленных в таблице, при введении метильной группы в 4-положение дафнетина значения D_{Ag}^* , γ_{Ag}^* , $S_{0.7}^*$, γ^* снижаются. При введении той же группы в 3-положение 4-метилдафнетина указанные значения увеличиваются. С утяжелением алкильного остатка в 3-положении пиринового кольца наблюдаются снижение D_{Ag}^* и $S_{0.7}^*$ и увеличение γ^* и $\frac{\gamma^*}{\gamma_{Ag}^*}$, по-видимому, вследствие снижения проявляющей и дубящей способности веществ.

Фотографические характеристики матричной пленки М-1-П при дубящем проявлении ее в проявителях с производными 7,8-диоксикумарина (дафнетина)

Состав проявителя: проявляющее вещество — 0,0025 М, сода — 0,7 М, время проявления 4 мин., γ_{Ag}^* — коэффициент контрастности рельефа после дублирования в 40%-м формалине

Заместители		Фотографические характеристики							
		черно-белое изображение				рельефное изображение			
R ¹	R	D_{Ag}^*	γ_{Ag}^*	$D_{0.7}^*$	$S_{0.7}^*$	γ^*	Z	γ_{Ag}^*	$\frac{\gamma^*}{\gamma_{Ag}^*}$
H	H	0.22	0.15	0.05	11.0	4.7	3	4.2	1.12
CH ₃	H	0.18	0.10	0.03	4.5	2.5	5	2.1	1.18
CH ₃	CH ₃	0.18	0.16	0.05	7.5	2.6	5	2.2	1.18
CH ₃	n-C ₂ H ₅	0.17	0.16	0.05	4.5	3.0	5	2.5	1.20
CH ₃	n-C ₄ H ₉	0.16	0.06	0.04	4.0	3.4	5	2.5	1.36

Дубящие проявители с производными дафнетина в большинстве случаев дают рельефы с размытой структурой. Однако в проявителях, содержащих смеси пирогаллола и некоторых производных дафнетина (1), удается получить матрицы с мелкозернистой структурой. При этом улучшаются сохраняемость проявляющих растворов и вымываемость матричного рельефа.

Как нам удалось показать в случае 4-метилдафнетина, обладающего наилучшими дубяще-проявляющими свойствами, сохраняемость и свойства таких смешанных проявителей зависят от соотношения проявляющих веществ. Наилучшей сохраняемостью обладают проявители, содержащие примерно эквимолекулярные количества 4-метилдафнетина и пи-

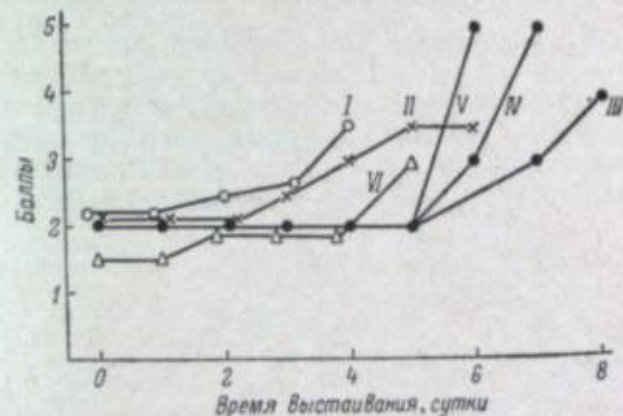


Рис. 1. Изменение структуры матричных рельефов (в баллах) при хранении используемых проявителей с различной концентрацией 4-метилдафнетина.

I — 0, II — 0,005 М, III — 0,01 М, IV — 0,02 М, V — 0,04 М, VI — 0,08 М.

рогаллола. Они сохраняются в 3 раза дольше, чем пирогаллоловые. На рис. 1 приведены кривые зависимости структуры матричных рельефов от времени выставления проявителей с различной концентрацией 4-метилдафнетина. Кривые показывают, что в процессе выставления проявителей структура рельефа становится размытой. Это явление свидетельствует, по-видимому, о том, что при хранении дубящих проявителей происходит снижение их дубяще-проявляющей способности.

4-метилдафнетин влияет на отношение $\frac{D_M}{D_{Ag}^*}$: с увеличением его концентрации величина отношения уменьшается (рис. 2).

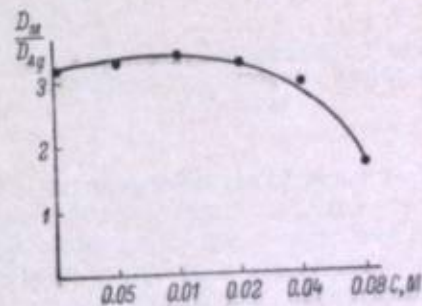


Рис. 2. Изменение отношения $\frac{D_M}{D_{Ag}^*}$ в зависимости от концентрации 4-метилдафнетина в пирогаллоловом проявителе.

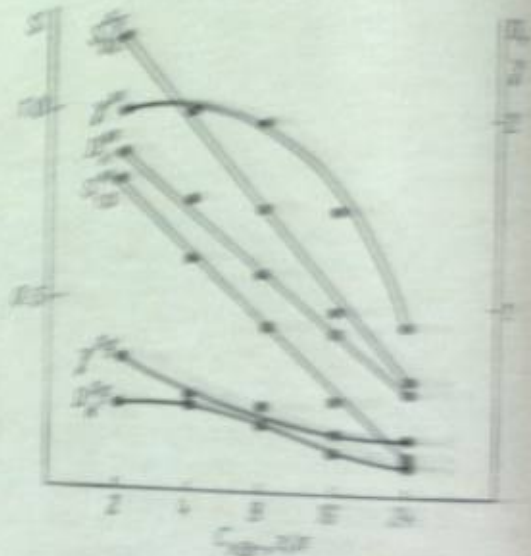
Как показали Красный-Адмони и Зайденберг [3], введение фенидона в дубящие гидрохиноновые и пирогаллоловые проявители ускоряет процесс дубящего проявления. При добавлении фенидона в проявители, содержащие смесь пирогаллола и 4-метилдафнетина, наблюдается аналогичный эффект. Кроме того, несколько увеличивается начальный участок характеристической кривой. Так как при этом не изменяется отношение $\frac{D_M}{D_{Ag}^*}$, по-видимому, фенидон лишь активизирует стадию проявления и не влияет на дублирование желатины продуктами окисления пирогаллола. При этом активирующее действие фенидона растет с увеличением кон-

поступают в сравнении: В смеси с солью фенидон и 4-метилдафнетин образуются аналогичные закономерности (рис. 3).

Дубящие проявители, содержащие пиригаллол и 4-метилдафнетин, не дают столь значительных (по сравнению с солью бензотриазина) быстрого роста доли и увеличения амплитуды дубящего. С повышением концентрации бромистого калия резко ослабляется процесс дубящего проявления (рис. 4), однако замечено отклонение при этом же наблюдении.



Влияние фенола на дубящие свойства пиригаллола и бензотриазина. Удобрительная структура рельефа в смеси пиригаллола и дафнетина



Влияние бромистого калия на свойства пиригаллол-дафнетинового проявителя

Рис. 3. Влияние 4-метилфенола на свойства пиригаллол-бензотриазинного проявителя

В проявителях, содержащих минимальное возбуждение иодидионного соли. Этого можно добиться, применяя концентрированные растворы углекислых солей. Меньший эффект дают сервокислые соли [8]. Однако использование в дубящих проявителях высоких концентраций соды нежелательно вследствие увеличения поверхностного залуживания, что имеет на собой ухудшение вымываемости рельефа. Недостатком таких проявителей является также легкое выпадение соды и осадок при их использовании. Последнее не наблюдается в проявителях со сложными содами с сульфатом натрия, данных удовлетворительную структуру рельефа.

На основании проведенных исследований нами разработан рецепт пиригаллол-дафнетинового проявителя следующего состава.

Пиригаллол	3 г
4-Метилдафнетин	4 »
Фенидон	0,05 г
(или 4-Метил фенидон)	0,08 »
Соль бензотриазина	50 г
Сульфат натрия	150 »
Бромистый калий	2 »
Вода	До 1 л

В сравнении с метолпиригаллоловым и фенидонпиригаллоловым этот проявитель обладает лучшей сохраняемостью, менее чувствителен к колебаниям режимов обработки и приводит к несколько лучшей микроструктуре рельефа при хорошей его отмываемости.

Выводы

Установлено, что дафнетин и его алкильные производные обладают дубяще-проявляющими свойствами. Разработан дубящий проявитель, содержащий 4-метилдафнетин, пиригаллол и фенидон, обладающий рядом с улучшенной сохраняемостью в сравнении с пиригаллоловым проявителем меньшей чувствительностью к колебаниям режимов обработки и дающий несколько лучшую микроструктуру рельефа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Tull, J. Photogr. Sci., 1963, 1, 1.
- [2] R. Pontius, PSA J., 1951, 17B, 76.
- [3] Л. В. Красный-Адмони, Я. З. Зайденберг, Ж. научн. и прикл. фотогрф. и кинематогр., 1964, 9, 401.
- [4] R. Goldberg, C. Sevinson (Technicolor Corp.), Пат. ФРГ 1012822.
- [5] Г. В. Дерстуганов, Е. Ф. Рузь, Д. Б. Шамильская, М. С. Хайкин, В. А. Кухтин, Л. Г. Федорина, Кинотехника, 1964, 10, 30.
- [6] М. С. Хайкин, Д. Б. Шамильская, В. А. Кухтин, Г. В. Дерстуганов, А. С. Фахрутдинов, Авт. свид. СССР 150009; Бюлл. изобр., 1962, № 17.
- [7] Е. Ф. Рузь, М. С. Хайкин, Г. В. Дерстуганов, Авт. свид. СССР 162421; Chem. Abstr., 1964, 61, 14079.
- [8] Т. Н. Байкалова, Б. Б. Беркенгейм, Авт. свид. СССР 169397; Бюлл. изобр., 1964, № 6, 110.

Б. Б. БЕРКЕНГЕЙМ, Т. Н. БАЙКАЛОВА, Е. А. КОРОВОВА,
Э. Я. ПОТИШМАН

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ДУБЯЩЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ МАТРИЦ

Процесс дубящего проявления матриц, получивший распространение как в Советском Союзе, так и за рубежом, основан на избирательном дублении желатинового слоя продуктами окисления проявителя, которые возникают в местах проявления бромосеребряного кристалла.

При дубящем проявлении вслед за гетерогенной реакцией проявления галогенида серебра продукты окисления проявителя, возникшие в результате проявления, диффундируют в желатиновом геле и задубливают желатину.

На серии фотографий, представленных на рис. 1, показаны отдельные стадии проявления и образования зон дубления у группы зерен однослойного подлива.

Микрофотографирование кинетики проявления проведено в Лаборатории обработки цветных фильмов Ю. Е. Морозовым на микрокиноустановке МКУ-1 при увеличении в 2000 раз.

На последовательных фотографиях отчетливо видно, как по мере проявления группы серебряных зерен постепенно образуется зона задубленной желатины, имеющая площадь проекции примерно в 5—6 раз большую, чем суммарная проекция исходных зерен.

Как видно на рис. 1, задубленная зона образуется из группы зерен. Вокруг некоторых зерен имеется просветление. С нашей точки зрения, это просветление связано с тем, что образовавшиеся вначале продукты окисления проявителя на имеют столь характерной для дубящего проявления коричневой окраски и только по прошествии некоторого времени (60—70 сек.) возникает окраска.

Интересно отметить, что именно по истечении 60—70 сек. рост диффузионной зоны практически прекращается и начинается уплотнение окраски зоны, т. е. как бы увеличивается степень продубливания желатины.

Такой необычный характер образования зоны дубления можно объяснить сравнительно коротким «периодом жизни» образующихся при окислении проявителя промежуточных соединений — свободных радикалов, обладающих сильным дубящим действием.

Период существования таких радикалов, как показали Хоскинс и Лой [1] при помощи электронно-парамагнитного резонанса, порядка 1—2 мин. Эти данные достаточно хорошо согласуются с рис. 1.

Однако, если от модели дубящего проявления, представленного на рис. 1, перейти к реальному процессу, то можно предположить, что макрозернистость матричного рельефа будет тем меньше, чем меньше зона дубления.

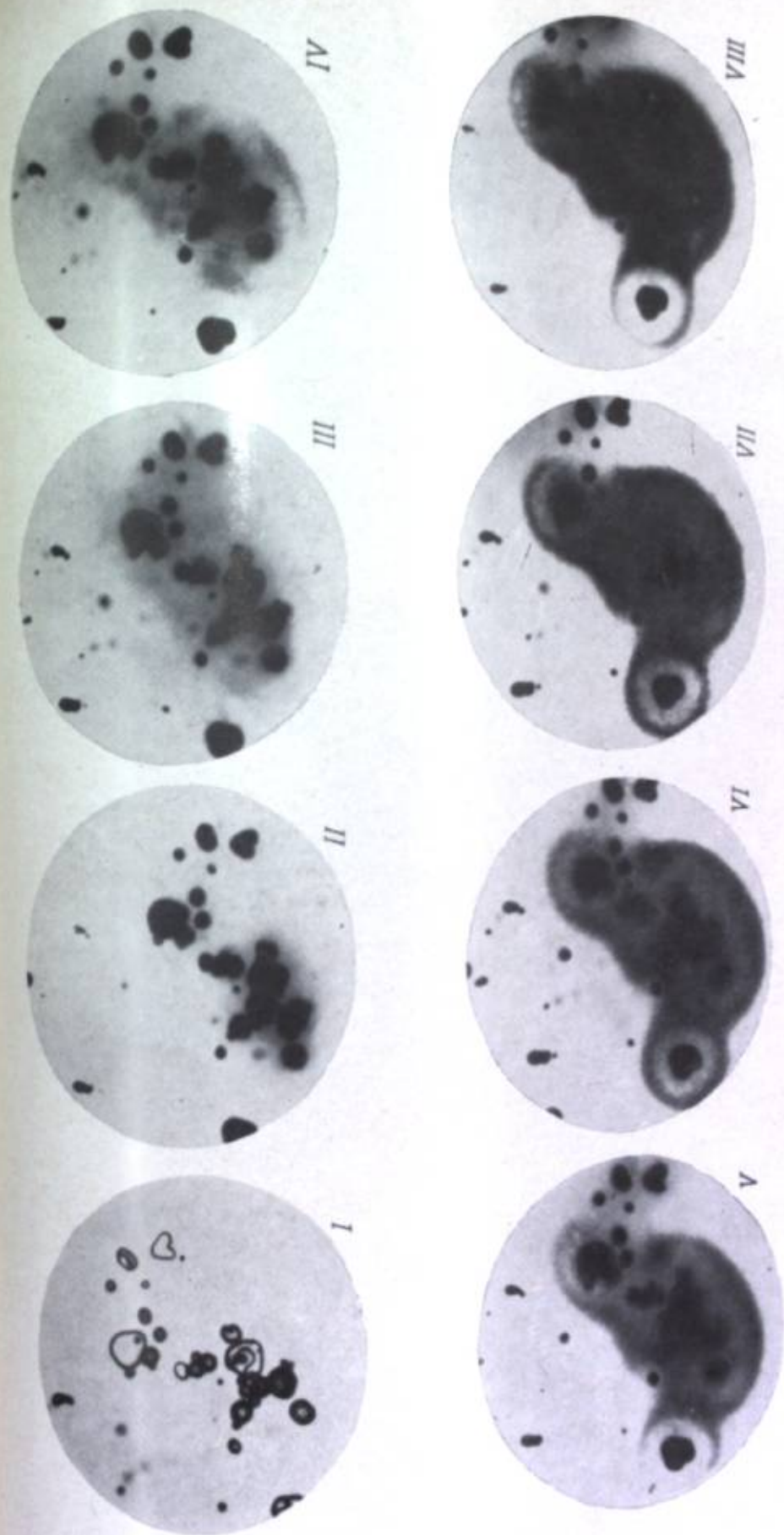


Рис. 1. Микроскопическая картина кинетики проявления и дубления группы зерен. I — исходная матричная амальсия. Картина после проявления в дубящем проявителе: II — 15 сек., III — 1 мин., 45 сек., IV — 2 мин., V — 4 мин., VI — 10 мин., VII — 12 мин., VIII — картина после окисления.

Каковы же возможные технологические приемы, которые позволяют добиться получения матриц, обладающих удовлетворительными структурными свойствами, т. е. сравнительно небольшим зерном?

Одним из возможных путей оказался способ уменьшения набухания желатинового геля, что приводит соответственно к замедлению диффузии продуктов дубления в геле.

Из кожевенной химии известно [2], а Дерстугановым [3] для фотослоя показано, что сульфаты, карбонаты, хлориды и ряд других солей при добавлении в раствор значительно снижают набухание желатинового геля. Этим свойством зачастую пользуются, когда необходимо на время увеличить прочность набухшего слоя. При введении сульфата в раствор проявителя в количествах, близких к насыщению, удалось уменьшить зернистость матричного изображения [4]. На рис. 2 показано, как введение в раствор сульфата натрия снижает также коэффициент контрастности матричного изображения.

Если представить себе матричный клин как рельеф, в виде ступенек различной высоты, набирающих при окраске краситель пропорционально высоте, то снижение контраста может быть объяснено или снижением

высоты ступенек, или падением степени покраски ступенек. Не исключено, что эти два фактора могут действовать одновременно.

Улучшение структурных свойств рельефа было достигнуто также при введении в проявитель сравнительно небольших количества тиосульфата.

На рис. 3 показано, как влияет введение тиосульфата на градиционные свойства рельефа.

Механизм действия этого инградента еще недостаточно ясен, однако некоторые простые соображения позволяют нарисовать качественную картину, а именно введение тиосульфата в проявитель уменьшает зернистость матричного рельефа за счет частичного растворения галогенида серебра и уменьшения количества образовавшихся продуктов окисления. В этом случае уменьшается и средняя величина зоны дубления. Кроме этого, тиосульфат быстро растворяет все малочувствительные рефлексные зерна; последние растворяются, не успев проявиться. Конечно, наиболее эффективный прием, позволяющий уменьшить зону дубления, это — сокращение

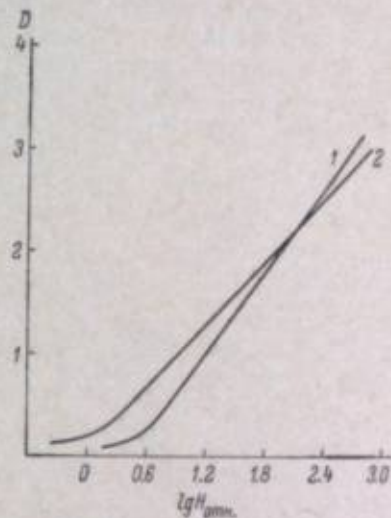


Рис. 2. Влияние сульфата натрия в растворе дубящего проявителя на форму характеристической кривой.

1 — дубящий проявитель с 95 г/л сульфата натрия, $\gamma=1.02$; 2 — дубящий проявитель без сульфата натрия, $\gamma=1.32$.

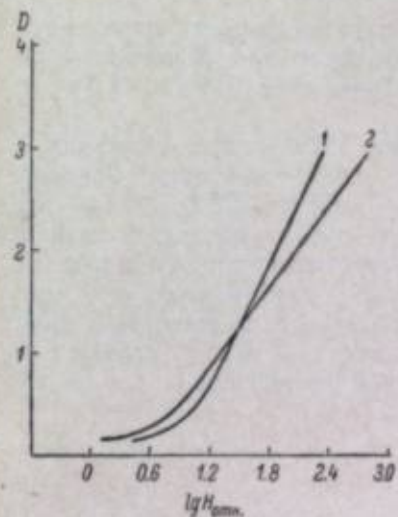


Рис. 3. Влияние тиосульфата натрия в растворе дубящего проявителя на форму характеристической кривой.

1 — дубящий проявитель без тиосульфата натрия, $\gamma=2.69$; 2 — дубящий проявитель с тиосульфатом натрия, $\gamma=1.30$.

продолжительности проявления до разумного технологического предела. В этом случае процесс диффузии и дубления приостанавливается при применении кислой ванны или кислой фиксирующей стоп-ванны сразу после проявления.

Как следует из рис. 1, уже при времени проявления от 1 до 1 мин. 30 сек. зона диффузии имеет предельные размеры. Для того чтобы уменьшить зону диффузии, необходимо время проявления уменьшить до 30—45 сек.

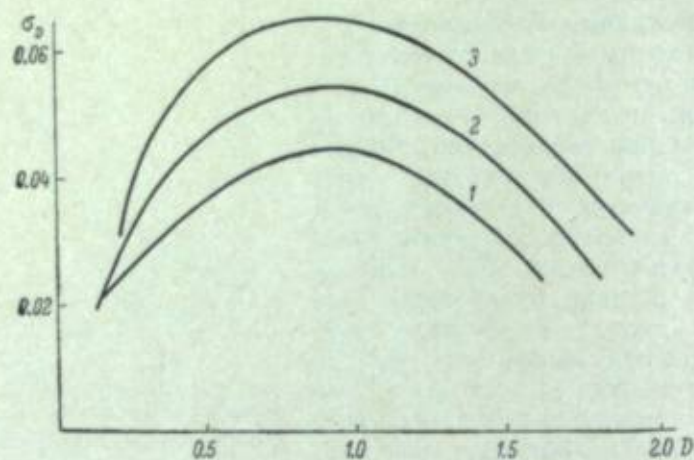


Рис. 4. Влияние времени проявления матричного изображения на микрофотометрическую зернистость.

Время проявления: 1 — 30 сек., 2 — 1 мин., 3 — 2 мин.

В Лаборатории обработки цветных фильмов измеряли фотометрическую зернистость матричного изображения, полученного при различных временах проявления по методу, описанному Гуревичем, Брейдо и Гавриловым [5].

Измерения производили микрофотометром МФ-4 с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-14А, смонтированным по схеме, описанной Гороховским и Вифанским [6], с использованием вольтметра ВЗ-6. Весьма любопытен характер кривых на рис. 4, которые имеют максимум в отличие от кривых, полученных при обычном фотографическом проявлении.

Для того чтобы получить удовлетворительное изображение при таком малом времени проявления, возникла необходимость пользоваться энергичными проявителями. Наиболее подходящим для нашего случая оказался супераддитивный метолпирогаллоловый проявитель.

Выводы

На одностойном поливе пленки показана микроскопическая картина образования задубленной зоны вокруг проявленных зерен серебра и обсуждены некоторые особенности процесса дубящего проявления. Полученная картина позволила найти правильную технологическую схему получения матричного рельефа с сравнительно небольшой зернистостью. Для этого в состав дубящего проявителя вводятся сульфат натрия и тиосульфат. Время проявления доводится до 30—60 сек. Для проявления в течение сравнительно небольшого времени применяется быстродействующий супераддитивный метолпирогаллоловый проявитель.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. N. Hoskins, B. R. Looy, J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12.
- [2] Д. В. Вильсон. Химия кожевного производства. М., 1927.
- [3] Г. В. Дерстуганов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 202.
- [4] Т. Н. Байкалова, Б. Б. Беркенгейм, Авт. свид. СССР {169397; Бюлл. изобр., 1965, № 6.
- [5] С. Б. Гуревич, И. И. Брейдо, Г. А. Гаврилов, Усп. научн. фотогрф., 1964, 10, 163.
- [6] Ю. К. Вифанский, Ю. Н. Гороховский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 195.

Таблица 1

Рентура исследованных промывателей (в г/а)

Вещество	Промыватель												
	АСП	УП-2	ГОСТ № 1			ГОСТ № 2			фенилгидрохинон	пирогаллол	D-76	скоростной	
			основной	варианты		основной	варианты						
				а	б		а	б					а
Метол	5	5	1	1	1	8	8	8	8	—	—	2	2
Гидрохинон	6	6	5	5	5	—	—	—	—	3	—	5	—
Пирогаллол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	—	25
Фенидон	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—	0.6
Сульфит безводный	50	40	26	26	26	25	25	25	125	12.5	20	100	60
Калий метабисульфит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
Сода безводная	31	30	20	—	—	5.75	5.75	18	5.75	15	8.1	—	—
Едкое кали	—	—	—	2	4	—	—	—	—	—	—	—	30
Бура	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
Роданистый калий	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	0.2	—	—
Бромистый калий	2	4	1	1	1	2.5	2.5	2.5	2.5	0.5	—	—	—
Бензотриазол	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	0.5
Полюкс	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Влияние условий проявления на величину диффузионного коэффициента (K_p) на двух пленках

№ п. п.	Условия проявления	Панхром-10				Изопанхром-30			
		время проявления, мин.	τ	D_s	K_p , мк	время проявления, мин.	τ	D_s	K_p , мк
1	АСП	4	1.18	0.34	53	—	—	—	—
		8	1.85	0.48	73	—	—	—	—
2	УП-2	2	1.20	0.12	72	5	1.36	0.12	27
		7	2.00	0.22	83	12	1.60	0.19	28
3	№ 1 по ГОСТу, pH=10.2	2	1.04	0.11	68	1.5	0.93	0.12	21
		5	1.50	0.18	72	4	1.21	0.18	30
		12	1.92	0.24	92	8	1.36	0.20	33
4	№ 1 по ГОСТу, вариант а, pH=11.0	6	1.14	0.16	40	6	1.06	0.16	26
		13	1.52	0.28	44	12	1.28	0.16	30
5	№ 1 по ГОСТу, вариант б, pH=11.3	3	1.04	0.16	42	1.75	0.96	0.14	24
		6	1.66	0.30	57	6	1.34	0.18	22
6	№ 2 по ГОСТу, pH=9.2	12	1.00	0.14	63	14	1.00	0.14	26
		30	1.36	0.22	84	30	1.32	0.16	23
7	№ 2 по ГОСТу, вариант а, pH=9.2	8	1.12	0.10	51	14	1.06	0.13	23
		30	1.82	0.30	76	30	1.33	0.19	27
8	№ 2 по ГОСТу, вариант б, pH=10.5	7	1.12	0.12	56	7	1.12	0.14	25
		18	1.66	0.32	82	20	1.45	0.20	33

Таблица 2 (продолжение)

№ п. п.	Условия проявления	Панхром-10				Изопанхром-30			
		время проявления, мин.	τ	D_s	K_p , мк	время проявления, мин.	τ	D_s	K_p , мк
9	№ 2 по ГОСТу, вариант в, pH=9.0	13	1.12	0.16	62	20	1.08	0.21	23
		30	1.53	0.29	100	35	1.22	0.27	26
10	D-76, pH=8.6	12	0.98	0.20	42	18	1.10	0.20	24
		20	1.36	0.30	67	30	1.25	0.28	23
		—	—	—	—	15	1.04	0.16	23
		—	—	—	—	20	1.27	0.16	24
11	Пирогаллоловый	8	1.23	0.18	47	8	1.23	0.19	26
		12	1.40	0.16	81	2.5	1.42	0.27	29
12	Скоростной фенидон-гидрохиноновый	2	1.84	0.24	105	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Влияние условий проявлений на величину диффузионного коэффициента на трех других пленках

Условия проявления	Время проявления, мин.	τ	D_s	K_p , мк	
Изопанхром-15					
УП-2	2	1.20	0.10	46	
	7	2.28	0.17	66	
№ 1 по ГОСТу	2.5	1.33	0.12	42	
	9	1.86	0.30	55	
D-76	12	1.04	0.13	38	
	30	1.66	0.22	51	
Изопанхром-17					
АСП	8	2.20	0.28	85	
№ 1 по ГОСТу	8	1.47	0.20	34	
	12	1.62	0.33	32	
D-76	12	1.21	0.20	32	
	16	1.63	0.25	40	
Пирогаллоловый	6	0.87	0.15	23	
	10	1.07	0.15	23	
	15	1.26	0.17	41	
Фенидонгидрохиноновый	8	1.37	0.17	36	
	6	2.15	0.24	44	
Изопанхром-18	№ 1 по ГОСТу	6	2.87	0.04	22
	2	3.04	0.06	43	
УП-2	8	3.22	0.08	41	

Влияние температуры на K_p определялось для пленки Изонанхром-20, так как она обладает хорошей термостойкостью; пленка проявлялась при +20, 40 и 60° С; чтобы избежать вуаля, в проявитель № 1 по ГОСТу добавляли бензоат натрия в количестве 0.1 г/л. Получены следующие результаты.

+20°С $t_{\text{пр}}=9$ мин. $\gamma=1.25$, $D_s=0.21$, $K_p=23$ мк
 +40°С $t_{\text{пр}}=2$ мин. $\gamma=1.20$, $D_s=0.25$, $K_p=23$ мк
 +60°С $t_{\text{пр}}=30$ сек. $\gamma=1.54$, $D_s=0.30$, $K_p=27$ мк

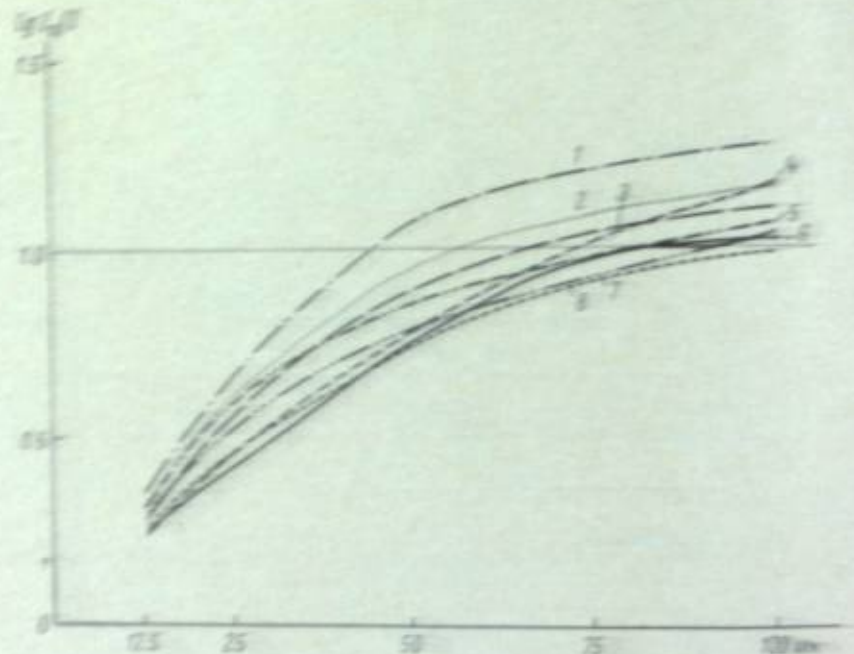


Рис. 1. Резкость изображения на пленке Панхром-10 при длительном проявлении.

1 — № 1 по ГОСТу, 2 г/л КОН, $D_s=0.20$, $\gamma=1.12$, $K_p=41$ мк;
 2 — № 1 по ГОСТу, 4 г/л КОН, $D_s=0.20$, $\gamma=1.09$, $K_p=52$ мк;
 3 — D-76, $D_s=0.30$, $\gamma=1.18$, $K_p=57$ мк;
 4 — АСН, $D_s=0.34$, $\gamma=1.10$, $K_p=71$ мк;
 5 — УП-2, $D_s=0.22$, $\gamma=1.09$, $K_p=83$ мк;
 6 — № 1 по ГОСТу, $D_s=0.22$, $\gamma=1.10$, $K_p=94$ мк;
 7 — № 1 по ГОСТу, $D_s=0.25$, $\gamma=1.12$, $K_p=92$ мк;
 8 — спороотной, $D_s=0.24$, $\gamma=1.04$, $K_p=105$ мк.

Как видно из приведенных значений, если не переходить за допустимую вуаль и не проявлять до очень больших значений γ , то K_p под влиянием температуры не меняется; различие между минимальной и максимальной величинами K_p связано с различием в величинах γ .

На рис. 1 представлены диффузионметрические кривые, соответствующие предельному проявлению пленки Панхром-10, когда вуаль, как правило, не превышает 0.30, а на рис. 2 — то же, но для проявления до малой величины $\gamma < 1.2$. Для других более совершенных пленок эти кривые не приводятся, так как различие значительно меньше.

В настоящее время все большее распространение получает характеристика качества оптического и фотографического изображения с помощью частотно-контрастных характеристик. Если таким же путем характеризовать изображение, полученное на одной и той же пленке, но проявленное по-разному, то можно характеризовать влияние проявителей. Авторы диффузионметрического метода предложили ряд формул, с помощью ко-

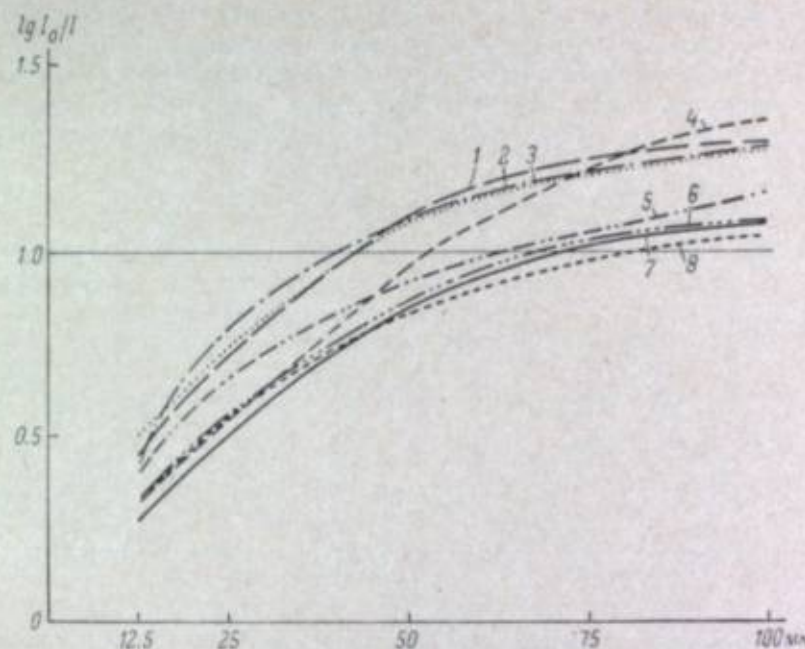


Рис. 2. Резкость изображения на пленке Панхром-10 при умеренном проявлении.

1 — № 1 по ГОСТу, 2 г/л КОН, $D_s=0.16$, $\gamma=1.14$, $K_p=40$ мк;
 2 — D-76, $D_s=0.20$, $\gamma=0.98$, $K_p=42$ мк;
 3 — № 1 по ГОСТу, 4 г/л КОН, $D_s=0.60$, $\gamma=1.04$, $K_p=42$ мк;
 4 — АСН, $D_s=0.34$, $\gamma=1.18$, $K_p=53$ мк;
 5 — № 2 по ГОСТу, $D_s=0.14$, $\gamma=1.00$, $K_p=63$ мк;
 6 — № 1 по ГОСТу, $D_s=0.11$, $\gamma=1.04$, $K_p=68$ мк;
 7 — УП-2, $D_s=0.12$, $\gamma=1.20$, $K_p=72$ мк;
 8 — спороотной, $D_s=0.16$, $\gamma=1.40$, $K_p=81$ мк.

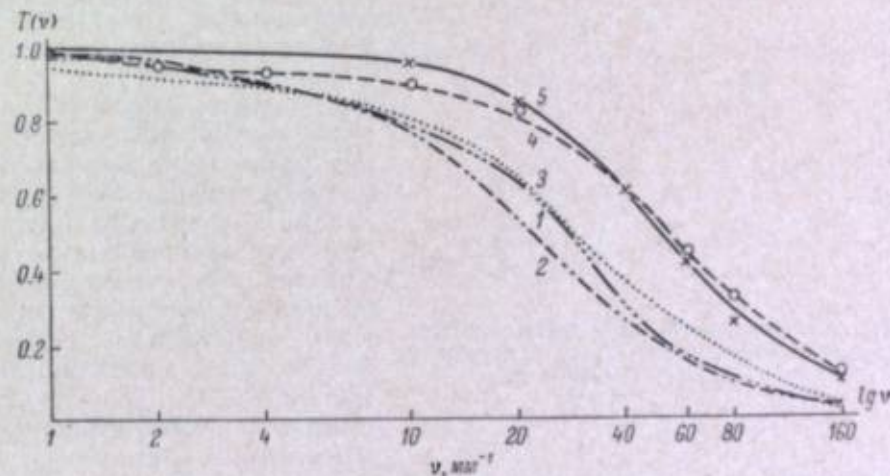


Рис. 3. Частотно-контрастные характеристики ряда пленок при проявлении в проявителе № 1 по ГОСТу.

1 — Изонанхром-15; 2 — Панхром-10; 3 — Изонанхром-17; 4 — Изонанхром-18;
 5 — Изонанхром-20.

...отличиями... диффузионной кривой... частотно-контрастные характеристики...
 ...диффузионной кривой... частотно-контрастные характеристики...
 ...диффузионной кривой... частотно-контрастные характеристики...
 ...диффузионной кривой... частотно-контрастные характеристики...

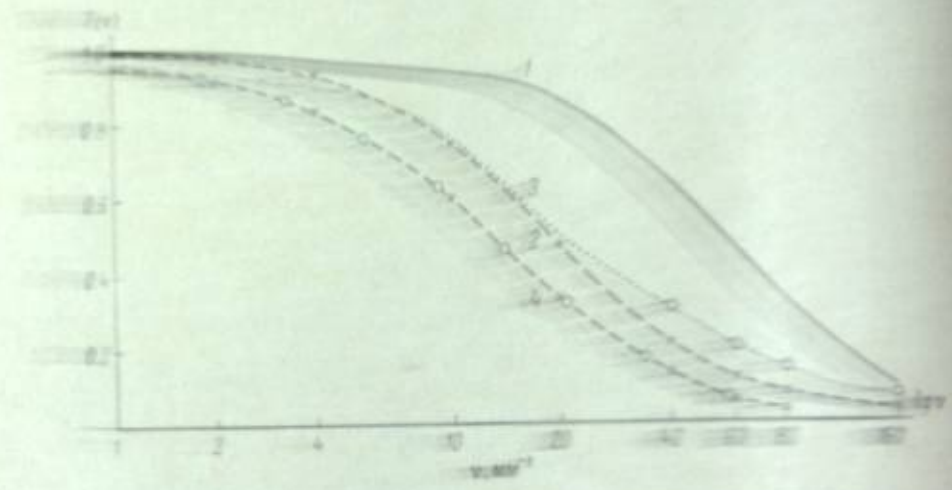


Рис. 4. Частотно-контрастные характеристики пленки Панхром-10 при проявлении в разных проявителях.

На рис. 3 приведен ряд кривых для некоторых из современных пленок, проявленных проявителем № 1 по ГОСТу. Как это показано на рис. 3, все пленки можно распределить на две группы: в первой группе находятся пленки Исопанхром-18 и -20, дающие почти совпадающие частотно-

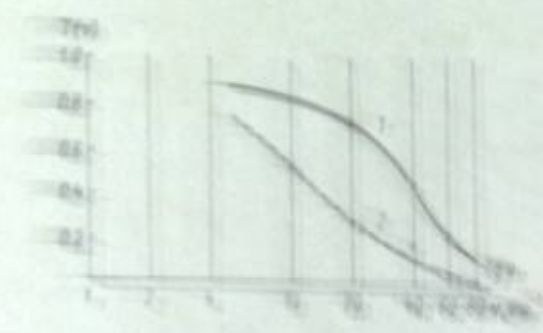


Рис. 5. Частотно-контрастные характеристики системы объектив Авиатон-пленка Панхром-10 при различных проявлениях.

На рис. 4 приведены частотно-контрастные характеристики для пленки Панхром-10, проявленной в различных проявителях. Видно, что различия между кривыми незначительны, особенно в области высоких частот. Это связано с тем, что частотно-контрастные характеристики пленки определяются в основном ее структурой, а не условиями проявления.

Сопоставляя частотно-контрастные характеристики различно проявленной пленки и объектива, можно проследить их совместное влияние. На рис. 5 приведены частотные характеристики для пленки Панхром-10, проявленной в проявителях D-76 и УП-2, в сочетании с частотной характеристикой объектива Авиатон. Как видно из рис. 5, разница в частотных характеристиках различно проявленных пленок не делается меньшей.

Выводы

1. Диффузионный метод с успехом может быть применен для характеристики влияния условий проявления.
2. Различия в резкости для одного и того же негативного материала может быть значительным, особенно для толстослойных грубозернистых пленок.
3. Чем хуже структура пленки, тем внимательнее следует относиться к выбору проявителя.
4. Энергично работающие проявители следует применять лишь в особых случаях, когда необходимо иметь предельно высокую величину γ . В аэрофотографии их использовать не следует.
5. По возможности надо применять выравнивающие проявители, но проявление в них не затягивать.
6. Скоростные проявители дают наименьшую резкость.

ЛИТЕРАТУРА

[1] I. L. Hood, Industr. Comm. Photogr., 1963, № 2.
 [2] N. W. Lewis, T. V. Hauser, Докл. на симп. по качеству изображения, Лондон; Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 245.
 [3] В. И. Михайлов, Тр. ЦНИИГАиК, 1964, 149.
 [4] Г. Г. Грибакни, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 390.
 [5] Г. И. Белинская, М. С. Гуськова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 10.

Г. В. ДЕРСУГАЛОВ

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА ПРОЯВИТЕЛИ И УСЛОВИЙ ПРОЯВЛЕНИЯ НА ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ СЛОЕМ МАЛОКОНТРАСТНЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗОБРАЖЕНИЯ

Воспроизведение фотографическим слоем деталей изображения обычно изучается путем визуальной оценки фотографических изображений специально подготовленных тест-объектов, моделирующих детали объектов. Достоинство такого метода заключается в том, что получаемые с их применением результаты объективнее, так как при применении фотографического изображения.

Удобной основой для классификации визуальных методов может служить принцип построения тест-объекта. Поскольку детали объекта можно быть охарактеризованы тремя ее параметрами: — размером, формой и контрастом, то при построении тест-объекта выбираются параметры, позволяющие однозначно задать параметры. В рамках такой классификации могут быть выделены такие визуальные методы, как: определение разрешающей способности, детализации по Пасхадоберту [11], определение разрешающей способности по Вифанковскому и Пирхонскому [12], определение оптического изображения по Шарроузу [13], определение объема информации по Кардасу [4, 5].

При выборе метода исследования выделены следующие характеристики передачу деталей с помощью оценки воспроизведения трех параметров (размер, форма, контраст). Однако, согласно исследованию Вифанковского и Горюховского [2], основными факторами являются геометрические особенности в основном черты: закономерности параллельных линий, которые используются для измерения способности. Это позволяет при исследовании ограничиться закономерными изображениями только размера и контраста. С этой точки зрения рациональна методика построения эксперимента, которую применяет Кардас, хотя способ измерения результата вызывает возражения.

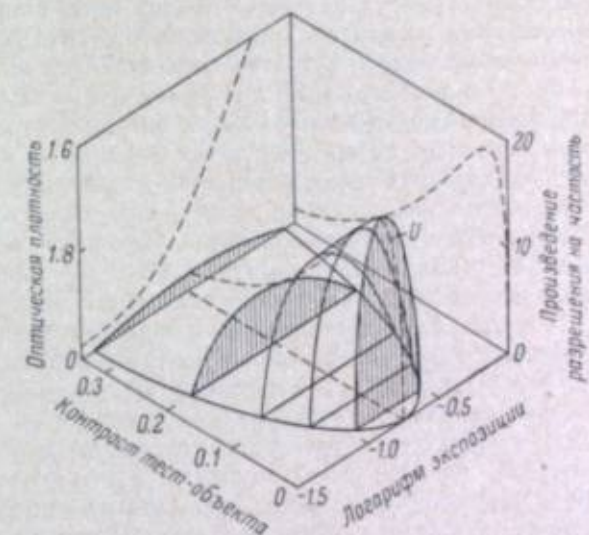
По Кардасу, объем фотографической информации характеризуется объемом геометрического тела, заключенного под поверхностью, выражающей зависимость разрешения от логарифма экспозиции и контраста тест-объекта. Термин «объем информации» в этом случае по своему содержанию не соответствует термину «информация», принятой в теории информации.

После опубликования работ Кардаса (1954—1956) объем информации в данном его понимании не получил применения в отечественных и зарубежных исследованиях. Причиной тому является неэффективность этой характеристики, что даже вытекает из работы самого Кардаса [4]. По своей

сущности «объем информации» характеризует возможность воспроизведения фотографическим слоем деталей некоторого нереального, гипотетического объекта, в котором нахождение деталей любого контраста равновероятно. Реально же слой может воспроизвести лишь те детали, которые есть в объекте. Поэтому при выборе количественной меры способности фотослоя воспроизводить детали объекта фотографирования нельзя не учитывать свойства самого объекта.

Из ряда исследований [6—8] со всей очевидностью следует, что в типичных сюжетах обычного фотографирования и в аэроландшафтах (летных и анных) подавляющее большинство деталей яркости имеет весьма малую величину. Средняя величина детали яркости составляет 0.08—0.15.

Учитывая сказанное, необходимо в качестве характеристики способности фотографического слоя передавать детали разного размера и контраста при разных экспозициях, по нашему мнению, брать не просто функцию экспозиции, размера и контраста, как это делал Кардас, а использовать произведение этой функции на распределение деталей по контрасту, свойственное среднему типичному сюжету фотографирования. Такое произведение будет выражаться геометрическим телом, имеющим четко выраженную вершину в области малых деталей яркости (см. рисунок). Объем такого геометрического тела пропорционален общему количеству деталей порогового размера, которое способен воспроизвести данный светочувствительный материал при фотографировании среднего типичного сюжета.



Геометрическое тело, выражающее способность фотографического слоя передавать детали порогового размера разного контраста при фотографировании среднего сюжета.

Объем таких деталей яркости (см. рисунок). Объем такого геометрического тела пропорционален общему количеству деталей порогового размера, которое способен воспроизвести данный светочувствительный материал при фотографировании среднего типичного сюжета.

Трудоемкость экспериментального определения такой сложной функции вынуждает искать пути упрощения численного ее выражения. Можно вместо объема геометрического тела брать площади его сечений. Практически проще всего определять одно сечение плоскостью, отвечающей некоторому постоянному значению контраста тест-объекта. Эксперимент в этом случае сводится к получению резольвометрической кривой при некотором выбранном контрасте тест-объекта и к подсчету площади U , которую она ограничивает.

Возникает вопрос: при каком контрасте деталей следует определять сечение U ?

Логично считать, что определение U следует вести при контрасте тест-объекта, соответствующем среднему статистическому значению детали яркости типичного сюжета фотографирования (0.08—0.15). Известно также [9], что если задачей фотографирования является обнаружение и распознавание мелких деталей объекта, то система объектив — фотографический слой характеризуется лучше всего разрешающей способностью при тест-объектах малого контраста, притом тем лучше, чем меньше контраст.

Однако одних таких доводов для обоснования выбора малых значений контраста недостаточно. Ведь можно определять разрешающую способность при некотором произвольном тест-объекте и затем пересчитывать полученное значение для требуемого контраста, например по уравнению Фризера и Линке. По-видимому, так можно было бы делать, если бы изменения состава проявителя не вносили нелинейных изменений в зависимость разрешающей способности от контраста тест-объекта. В действительности же смена проявителя существенно изменяет вид этой зависимости. Из работ Кардаса (см., например в [4], рис. 41) следует, что чем выше контраст тест-объекта, тем меньше относительные изменения разрешающей способности при смене проявителей (при тест-объекте абсолютного контраста, как известно, разрешающая способность практически не зависит от состава проявителя). Следовательно, при изучении влияния проявления на разрешающую способность ее следует экспериментально определять обязательно при том значении контраста тест-объекта, который соответствует деталям яркости либо сюжетно важных деталей, либо средним значениям для типичных сюжетов фотографирования. В противном случае, если контраст, например, будет высоким, экспериментально найденное влияние проявления на разрешающую способность будет занижено. Наличие такой зависимости служит вторым, очень важным доводом для выбора низкого значения контраста тест-объекта.

Учитывая все изложенное, в наших экспериментах мы применяли тест-объекты в виде решеток переменной частоты с разницей в оптических плотностях между фоном и деталями (штрихами) 0.10—0.12.

По данным Истомина [10], существует некоторый минимум разрешения, который необходим для передачи фотографическим слоем формы крупных деталей. Этот минимум равен примерно 5 мм^{-1} . Поэтому мы характеризуем способность фотослоя воспроизводить детали изображения площадью, ограниченной резольвометрической кривой и осью абсцисс, учитывая только «полезную» ее часть, которая соответствует разрешению выше 5 мм^{-1} . Эту величину мы обозначили U_n . Как следует из сказанного выше, величина U_n характеризует не только передачу малококонтрастных деталей, но и пропорциональна общему числу мелких (менее 0.1 мм) деталей порогового размера, которое способен воспроизвести материал при фотографировании среднего сюжета.

Определение величины U_n нами было применено при изучении влияния проявления на воспроизведение фотографическим слоем малококонтрастных деталей [11]. Находясь в симбатных соотношениях с максимальным разрешением R'_{max} и резольвометрической шириной L_R , величина U_n экспериментально определяется точнее. Практическая значимость относительных изменений этой величины оценена путем сравнения ее значений для общеизвестных негативных пленок и аэропленок. Разница в 10—20% может рассматриваться как практически заметная, а более 30% — как существенная.

Оказалось, что изменение состава проявителя и условий проявления может существенно влиять на величину U_n . Наибольшие значения ее получаются в нормальных проявителях с роданистым калием и в малоактивных разбавленных проявителях. В активных и скоростных проявителях, особенно в случае проявления при повышенной температуре, величина U_n имеет меньшие значения.

Поскольку в ходе проявления U_n изменяется, проходя через максимум, важно знать для данного случая зависимость U_n , например от коэффициента контрастности. Кривые (U_n , γ) позволяют сравнить не только проявители между собой, но дают возможность по расположению максимума кривой определить, соответствует ли область оптимального действия данного проявителя практически применяемым значениям коэффициента

контрастности. Этим самым оценивается взаимная согласованность свойств фотослоя и проявителя.

Увеличение скорости проявления путем повышения общей концентрации или температуры проявителя, его рН или концентрации проявляющего вещества вызывает уменьшение U_n . Замедление проявления способствует увеличению U_n .

Относительные изменения U_n в любых случаях тем больше, чем выше светочувствительность и ниже дисперсность галогенида серебра фотографического слоя. Для высокочувствительных негативных пленок и аэропленок показатель U_n при смене состава проявителя и его температуры может изменяться на десятки и сотни процентов. Для низкочувствительных высокодисперсных материалов типа позитивных кинопленок изменения U_n незначительны даже при изменении скорости проявления в сотни раз.

Общий характер изменений в передаче малококонтрастных деталей при интенсификации и замедлении проявления одинаков для мелких деталей порогового размера и крупных деталей порогового контраста.

Изменение кислотно-основной буферности проявителя, содержания сульфита натрия в проявителе, а также наличие или отсутствие перемешивания проявителя не оказывают существенного влияния на уровень U_n . Применение роданистого калия повышает U_n при концентрациях, принятых в общеупотребительных рецептах.

Вуаль, вероятно любого происхождения, способствует уменьшению U_n . Для системы фотослой—проявитель, склонной к вуалеобразованию, существуют определенные пределы оптимальных концентраций антивуалирующих веществ в проявителе, вне которых наблюдается уменьшение значения U_n .

Из всего сказанного следует, что в тех случаях фотографирования, когда воспроизведение малококонтрастных деталей является важным, нельзя пренебрегать выбором состава проявителя и условий проявления; исключением является применение высокодисперсных низкочувствительных фотоматериалов. Этот выбор может быть осуществлен при помощи резольвометрической методики с применением тест-объектов малого контраста и описанного способа выражения результата эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. Гольдберг. Образование фотографического изображения. Пер. с нем. М., 1930.
- [2] Ю. К. Вифанский, Ю. Н. Гороховский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 276.
- [3] R. S. Barrows, Photogr. Engng., 1957, 1, № 1, 15.
- [4] R. S. Kardas, Photogr. Engng., 1954, 5, № 2, 91.
- [5] R. S. Kardas, Photogr. Engng., 1955, 6, № 3, 190.
- [6] P. D. Carman, R. A. F. Carruthers, J. Opt. Soc. Amer., 1951, 41, 305.
- [7] Н. А. Тепляков, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 446.
- [8] P. D. Carman, H. Group, J. Opt. Soc. Amer., 1959, 49, 629.
- [9] P. D. Carman, W. N. Charman, J. Opt. Soc. Amer., 1964, 54, 1121.
- [10] Г. А. Истомин, Тр. ЦНИИГАиК, 1955, 107, 139.
- [11] Г. В. Дерстуганов, Техн. кино и телевид., 1958, № 10, 47; 1960, № 4, 53; 1962, № 12, 48; Канд. дисс., 1965, НИКФИ.

IV. ТЕХНОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ ФОТОКИНОПЛЕНОК И БЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ

Л. П. КРЫЛОВ

УНИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОЯВЛЕНИЯ ЧЕРНО-БЕЛЫХ ПЛЕНОК НА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КИНОПРЕДПРИЯТИЯХ

В настоящее время в цехах обработки пленки киностудий и на кинокопировальных фабриках обрабатываются различные негативные и позитивные пленки как старого, так и недавно разработанного, нового, более совершенного ассортимента. Такое разнообразие пленок во многом обуславливает различия в их проявлении на кинопредприятиях, что, естественно, не может считаться технически обоснованным. В связи с этим является актуальной унификация процесса проявления применяемых кинопленок и прежде всего относящихся к их новому ассортименту. Для этого представляет интерес рассмотреть имеющиеся данные о степени проявления (коэффициенте контрастности) различных пленок в условиях их проявления на отечественных кинопредприятиях.

Для проявления негативных кинопленок (А-2, АМ, КН-2, КН-3 и др.) на киностудиях применяются различные проявители, из которых преимущественно используются метолгидрохиноновый проявитель НМ [1] с относительно низким значением рН и разбавленный метоловый проявитель Н-1. В последнее время на некоторых киностудиях (в частности Ленфильм [2] и киностудия им. Горького) начали применяться фенидонгидрохиноновые проявители.

Проявление кинонегативов на студиях проводят обычно до заданной величины коэффициента контрастности, причем эта величина колеблется приблизительно от 0.45 до 0.65, а на ведущих киностудиях, как правило, составляла до последнего времени 0.50—0.55. Продолжительность проявления для достижения таких величин коэффициента контрастности составляет от 8 до 15 мин. и более.

Проявление позитивной кинопленки МЗ-3 также проводится в проявителях различного состава и даже разными способами (обычным и прямоточным) в большом диапазоне продолжительности проявления. При этом весьма различны и достигаемые величины коэффициента контрастности: на киностудиях — от 2.0 до 3.6, на кинокопировальных фабриках — от 2.0 до 2.6.

Основной потребитель черно-белых контрастных кинопленок — Московская кинокопировальная фабрика — пользуется специальным проявителем, тогда как киностудии применяют при контрастировании как позитивные, так и негативные проявители. В практике же мировой кинематографии контрастные пленки проявляют в тех же проявителях, в которых обрабатывают и негативные кинопленки.

Из приведенного беглого обзора уже достаточно ясна необходимость унификации процесса проявления пленок в отечественном кинопроизвод-

стве, причем эта унификация должна исходить из единого технологического процесса получения фильмокопий как в киностудиях, так и на кинокопировальных фабриках. В соответствии с этим один из параметров этого кинематографического процесса, а именно уровень коэффициента контрастности проявления кинонегативов и кинопозитивов, следует рассматривать, имея в виду все этапы процесса получения фильмокопий (получение кинонегатива и проведение текущей печати с него, контрастирование и, наконец, печать фильмокопий).

Анализ материалов 1963—1964 гг. ряда отечественных киностудий показал, что проявление кинонегативов и кинопозитивов проводится до весьма различных величин коэффициента контрастности (табл. 1). Не остается постоянной также и величина произведения $\gamma_{\text{нег}} \times \gamma_{\text{поз}}$, хотя для нее наблюдаются меньшие отклонения, чем в отдельности для ве-

Таблица 1

Примерные данные о проявлении кинонегативов и кинопозитивов в отечественных киностудиях и за рубежом

	$\gamma_{\text{нег}}$	$\gamma_{\text{поз}}$	$\gamma_{\text{нег}} \times \gamma_{\text{поз}}$
На отечественных киностудиях	0.44—0.66	2.0—3.4	1.3—1.7
То же, при постоянной $\gamma_{\text{поз}}$	0.50—0.66	2.6	1.3—1.7
За рубежом (средние данные)	0.65—0.70	2.4—2.6	1.6—1.7

личия $\gamma_{\text{нег}}$ и $\gamma_{\text{поз}}$. Очевидно, что величина $\gamma_{\text{нег}} \times \gamma_{\text{поз}}$ в кинематографии не может быть строго постоянной, так как она зависит от ряда факторов технического характера, например от формы характеристических кривых применяемых кинопленок, условий съемки и проекции, а также от требований к характеру изображения со стороны режиссера, оператора, художника. Поэтому неизбежно непостоянство по крайней мере одного из сомножителей произведения $\gamma_{\text{нег}} \times \gamma_{\text{поз}}$.

Следует иметь в виду, что при текущей печати изменение величины $\gamma_{\text{поз}}$ в отдельных сценах одного и того же фильма недопустимо, так как изготовление позитива, напечатанного со смонтированного негатива, такую возможность исключает. Различные величины $\gamma_{\text{поз}}$ для тех или иных кинофильмов также нецелесообразны, так как это вызывает затруднения при текущей и массовой печати с негатива, а также при контрастировании. Отсюда следует, что кинопозитивы нужно проявлять до постоянной величины коэффициента контрастности, а проявление кинонегатива вести до коэффициента контрастности, обеспечивающего требуемый характер позитивного изображения, учитывая существующий в отечественной кинематографии диапазон значений $\gamma_{\text{нег}} \times \gamma_{\text{поз}}$, равный примерно $1.3 \div 1.7$.

При выборе величины коэффициента контрастности проявления кинопозитивов необходимо учитывать ряд факторов.

Анализ тоновоспроизведения киноизображения, проведенный с учетом изменений формы характеристических кривых негативных и позитивной кинопленок, при проявлении их до коэффициента контрастности, составляющего для негатива от 0.50 до 0.65 и для позитива соответственно от 3.0 до 2.3, показывает малоразличающиеся результаты, хотя наблюдается несколько лучшее тоновоспроизведение при меньших величинах $\gamma_{\text{нег}}$.

Это преимущество будет большим, если учесть имеющиеся в практике отклонения от правильной экспозиции при съемке. Более низкая гамма кинонегатива, а отсюда и меньший интервал его плотностей предпочтительны также в связи с ограниченной фотографической шириотой контрастных киноплёнок. Вместе с тем проявление негатива до очень низкой $\gamma_{\text{мин}}$ — а позитива, наоборот, до очень высокой γ по ряду причин, например из-за снижения светочувствительности негативной киноплёнки, нежелательно.

Проявление кинопозитивов при текущей печати (на киностудиях) и при изготовлении фильмокопий (на кинокопировальных фабриках, киностудиях и в цехах химзаводов) целесообразно вести до одинаковой

Таблица 2

Рецептура негативных проявителей, применяемых на различных киностудиях (в г/л)

Компоненты	Проявитель НМ	Фенидонгидрохиноновые проявители	
	Метол	киностудия им. Горького	Ленфильм
Метол	1,5	—	—
Фенидон	—	0,1	0,05
Гидрохинон	1,0	2,5	0,25
Сульфит натрия безводный	100	100	100
Бура кристаллическая	1,5	2,0	2,0
Борная кислота	2,0	4,0	—
Бромистый калий	0,15	1,5	0,5
pH раствора	8,6	8,7	9,2

величины коэффициента контрастности. При таком положении, во-первых, возможно изготовление фильмокопий путем их печати не только с контраста, но и с оригинального негатива. Во-вторых, лишь в этом случае возможно вести проявление контрастных киноплёнок до постоянных величин коэффициента контрастности, близких к максимальным, что, как было показано [3], способствует уменьшению эффекта смешных мест и снижению зернистости при контрастировании.

Учитывая приведенные выше данные, в качестве обязательного параметра при обработке негативных кинопозитивов на отечественных кинопредприятиях было принято проявление их до гаммы, равной $2,6 \pm 0,2$. Следует отметить, что эта величина соответствует и зарубежным данным. При указанной величине $\gamma_{\text{макс}}$ кинопозитивы будут проявлять в среднем до коэффициента контрастности, равного, 0,6.

Одновременно с разработкой нового ассортимента отечественных черно-белых киноплёнок НИКФИ совместно с киностудией им. М. Горького был разработан фенидонгидрохиноновый проявитель для негативных киноплёнок [4]. В этой разработке учитывались как достоинства негативного проявителя НМ (малое зерно, привлекательное изображение), так и его недостатки (очень малое содержание брома, вызывающее технологические трудности при его применении, понижение фотографической шириоты вследствие снижения градиента при экспозиции, равной, приблизительно, единице).

В табл. 2 приведены рецептуры десятичных проявителей — НМ и фенидонгидрохиноновых, применяемых на киностудиях им. М. Горького и Ленфильма.

Сопоставление результатов, получаемых при проявлении в проявочных машинах кинонегативных плёнок в проявителе НМ и в фенидонгидрохиноновых проявителях, позволяет сделать следующие выводы.

1. Фенидонгидрохиноновые проявители обычно дают несколько большую широту.

2. Светочувствительность при проявлении в фенидонгидрохиноновых проявителях приблизительно в 2 раза выше, чем при проявлении в проявителе НМ.

3. Зернистость изображения, оцениваемая визуалью по получаемым позитивам [3], практически одинакова для проявителя НМ и фенидонгидрохинонового проявителя, разработанного НИКФИ совместно с киностудией им. М. Горького, и несколько выше для фенидонгидрохинонового проявителя, разработанного киностудией Ленфильм.

4. Стабильность работы (постоянство заданных значений γ и $D_{\text{кк}}$ при постоянной продолжительности проявления) фенидонгидрохинонового проявителя НИКФИ — киностудии им. Горького существенно выше, чем проявителя НМ и фенидонгидрохинонового проявителя киностудии Ленфильм, в котором концентрация проявляющих веществ чрезмерно мала, а также недостаточна и кислотно-основная буферность.

Приведенные данные, подтверждаемые значительным производственным опытом киностудии им. М. Горького по применению фенидонгидрохинонового проявителя, позволяют его рекомендовать для применения и на других киностудиях. Этот же фенидонгидрохиноновый проявитель целесообразно использовать и для проявления контрастных (дубль-позитивной и дубль-негативной) киноплёнок. Для этого Шосткинским филиалом НИКФИ совместно с Шосткинским химзаводом и НИКФИ проводятся работы по уточнению технологии изготовления контрастных киноплёнок, ранее разработанных с учетом применения для их проявления проявителя НМ. При этом предусматривается сближение величин максимального и рабочего коэффициентов контрастности проявления данных плёнок.

С целью унификации процесса проявления черно-белых позитивных плёнок на различных киностудиях и кинокопировальных фабриках была проведена разработка нового фенидонгидрохинонового позитивного проявителя [5—7].

С целью повышения стабильности работы проявителя для проявления позитивных киноплёнок НИКФИ совместно с Московской кинокопировальной фабрикой разработал фенидонгидрохиноновый проявитель, рецептура которого в сопоставлении с рецептурой позитивных метолгидрохиноновых проявителей П-1 и ПМ приведена в табл. 3.

Широкое производственное опробование применения фенидонгидрохинонового проявителя на Московской и Харьковской кинокопировальных фабриках показало, что рекомендуемый коэффициент контрастности проявления в этом проявителе пленки Кинопозитив МЗ-3, равный 2,6, достигается за 2,5—3,5 мин. Кроме того, была отмечена лучшая стабильность работы фенидонгидрохинонового проявителя. Это свойство проя-

Таблица 3

Рецептура позитивных проявителей для киноплёнок (в г/л)

Компоненты	Фенидонгидрохиноновый	П-1	ПМ
Метол	—	2,0	0,6
Фенидон	0,1	—	—
Гидрохинон	2,2	6,0	2,0
Сульфит натрия безводный	16,0	20,0	25,0
Сода безводная	25,0	25,0	15,0
Бромистый калий	4,0	3,0	1,5

вателя, очевидно, следует отнести за счет меньшего влияния концентрации фенидона в проявляющем растворе на скорость проявления (по сравнению с аналогичным влиянием соответственно применяемых в практике концентраций метала), а также за счет меньшего влияния содержания бромида в проявителе на его фотографические свойства. В соответствии с этим данный позитивный фенидонгидрохиноновый проявитель был рекомендован для проявления позитивной пленки на киностудиях и кинокопировальных фабриках.

Выводы

1. Проявление негативных и позитивных киноплёнок на отечественных киностудиях и кинокопировальных фабриках проводится в проявителях разного состава до различных коэффициентов контрастности.

2. Для проявления негативных плёнок в качестве единого предложен фенидонгидрохиноновый проявитель с бурой и борной кислотой, который по сравнению с применяемым проявителем НМ обеспечивает большую светочувствительность, большую фотографическую широту и лучшую стабильность получаемых результатов при одинаковой зернистости проявленного изображения. Этот же проявитель рекомендуется и для контрастных плёнок.

3. Для проявления позитивных киноплёнок в качестве единого предложен фенидонгидрохиноновый проявитель с содой, обладающий хорошей стабильностью.

4. В соответствии с результатом анализа статистических данных с целью унификации проявления черно-белых киноплёнок на различных отечественных киностудиях и кинокопировальных фабриках предложено проявлять кинонегативные плёнки в среднем до $\gamma_{\text{нар}}=0.6$ и соответственно кинопозитивные плёнки до $\gamma_{\text{нар}}=2.6 \pm 0.2$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. М. Антонов, Г. Г. Двигубский, Техн. кино и телевид., 1967, 1, № 1, 17.
- [2] М. М. Щедрицкий, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 1, 10.
- [3] Л. П. Крылов, Техн. кино и телевид., 1965, 9, № 1, 36.
- [4] В. Л. Абритагли, Техн. кино и телевид., 1966, 10, № 2, 22.
- [5] В. Л. Абритагли, Тр. НИКФИ, 1962, 51, 121.
- [6] В. Л. Абритагли, В. И. Мизини, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 8, 58.
- [7] В. Л. Абритагли, Г. Г. Шевяков, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 9, 33.

С. М. АНТОНОВ, Г. Г. ДВИГУБСКИЙ

О γ ЧЕРНО-БЕЛЫХ КИНОНЕГАТИВОВ

Как известно, художественное качество фотографического изображения в кинофильме в первую очередь зависит от искусства кинооператора, его умения расположить и осветить объект съемки, установить оптимальную экспозицию, а также от того, до какой величины γ проявлен негатив.

Ошибки при съемке или проявлении кинонегатива не могут быть существенным образом исправлены в последующих стадиях изготовления фильмокопий и, следовательно, заведомо исключают возможность получения изображения хорошего фотографического качества.

В свете сказанного вопрос о γ кинонегативов в общей проблеме повышения фотографического качества изображения — один из наиболее важных, но до настоящего времени он не нашел еще своего окончательного решения.

В свое время вопрос о коэффициенте контрастности проявления черно-белых кинонегативов нами рассматривался в связи с разработкой негативного проявителя и режимов обработки негативной киноплёнки [1, 2]. Было показано, что при установлении γ кинонегативов необходимо учитывать $D_{\text{макс}}$ негатива и характеристику используемой для печати позитива черно-белой позитивной плёнки. Было установлено, что у современных негативов художественных фильмов $D_{\text{макс}}$ в подавляющем большинстве случаев не превышает 1.7, что согласуется и с более поздними данными, полученными с применением более точной методики определения величин $D_{\text{макс}}$ и $D_{\text{мин}}$ в киноизображениях [3], как это видно из таблицы, содержащей данные, полученные различными авторами в разное время [2—5].

Денситометрические характеристики кинонегативных изображений по данным разных авторов

Оптические плотности и интервалы плотностей	Данные НИКФИ (1937 г.)	Данные Блюмберга* (1950 г., ЛИКИ)	Данные НИКФИ (1957 г.)	Данные Крылова (1962 г., НИКФИ)
$D_{\text{макс}}$	0.72—3.0	0.70—1.70	0.90—1.90	0.71—1.70
$D_{\text{макс}}$ для большинства образцов	1.00—2.00	0.90—1.30	1.10—1.50	1.10—1.6
$D_{\text{мин}}$	0.10—1.03	0.05—0.30	0.20—0.75	0.20—0.60
ΔD	0.34—2.74	0.50—1.50	0.60—1.50	0.50—1.40
ΔD для большинства образцов	0.76—1.50	0.80—1.10	0.90—1.20	0.80—1.20

Величины $D_{\text{макс}}$ и $D_{\text{мин}}$ приведены за вычетом оптической плотности вуала и основы.

Если посмотреть на характеристическую кривую негативной киноплёнки, например Кинонегатив А, проявленной до $\gamma=0.70$ (рис. 1), то можно видеть, что ее фотографическая ширина превышает 2.1. Такая ширина, казалось бы, вполне достаточна для съемки натуральных объектов, интервал яркостей которых (например, пейзажа с небом и передним планом) может достигать 2.6. Однако практически она не может быть полностью использована.

По экспериментальным и расчетным данным Блюмберга [4], интервал яркостей оптического изображения указанного выше объекта в зависимости от используемого для съемки объектива может понизиться примерно до 2.1 (считая коэффициент потери контраста равным приблизительно 0.8).

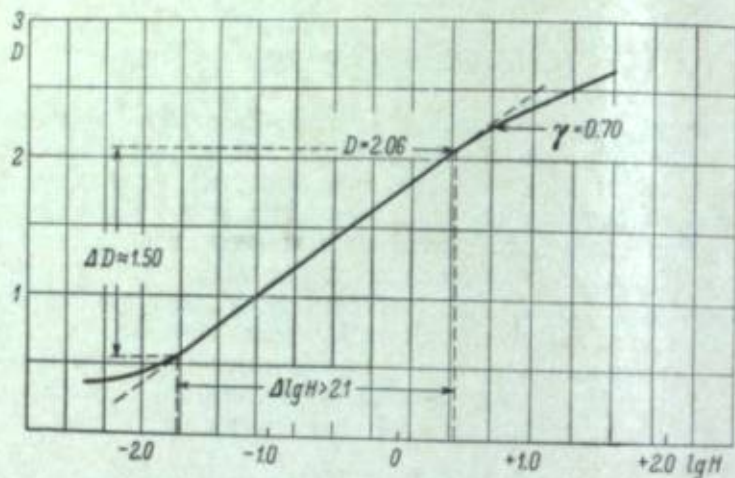


Рис. 1. Характеристическая кривая черно-белой негативной киноплёнки, проявленной до $\gamma=0.70$.

Полученное на плёнке негативное изображение такого объекта съемки будет иметь интервал плотностей, равный 1.4—1.5 при проявлении до $\gamma=0.65\div 0.7$.

Что касается максимальной плотности негатива, то она может достигать 2.0.

По ранее имевшимся и последним данным, фотографическая ширина дубль-позитивной киноплёнки тип А очень редко превышает 0.9, а вновь разработанная дубль-позитивная киноплёнка тип А-2 имеет фотографическую широту 1.2 [6]. Естественно, что кинонегативы, характеризующиеся интервалом плотностей, большим чем 1.2, и максимальной плотностью, превышающей 1.7, по своим копировальным свойствам будут непригодны для проведения процесса контактирования без искажений — без потери градации в светах или тенях — и, следовательно, не обеспечат получения массовых позитивных копий хорошего качества.

Для повышения фотографического качества изображения на всех последующих стадиях производства черно-белых художественных фильмов было рекомендовано понизить величину γ негативов до $0.50\div 0.55$ [2]. Что касается коэффициента контрастности проявления позитивных копий с негативов, проявленных до $\gamma=0.50\div 0.55$, то в свое время его величина была установлена равной 2.3 ± 0.1 [7].

Снижение коэффициента контрастности проявления негативной плёнки значительно увеличило практически используемую фотографическую широту ее (рис. 2) и позволило получать негативы с меньшими величинами D_{\max} и D_{\min} . Тем самым расширились возможности операторов

для съемки объектов с большим интервалом яркостей и создавалась большая свобода выбора экспозиции при съемке. Хотя, как видно из кривых на рис. 2, при понижении γ снижается светочувствительность плёнки, эта рекомендация была принята к производственной проверке.

Киностудия Мосфильм, а затем и киностудия им. Довженко перешли на проявление черно-белых кинонегативов до пониженного значения коэффициента контрастности. Позднее это нововведение стало находить применение на киностудиях им. М. Горького и Ленфильм [3].

Производственный опыт работы указанных киностудий подтвердил целесообразность понижения коэффициента контрастности проявления кинонегативов. Затруднений при съемке, связанных с понижением светочувствительности плёнки, не возникало. Улучшилось фотографическое

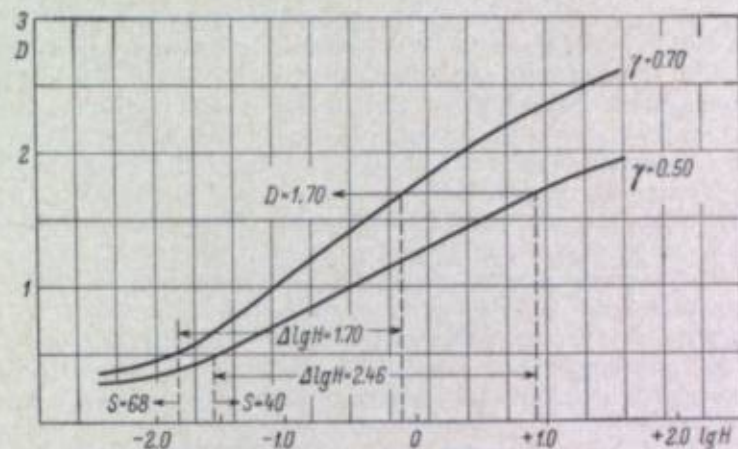


Рис. 2. Снижение светочувствительности негативной киноплёнки при увеличении практически используемой фотографической широты за счет понижения γ .

качество изображения в позитивных копиях с негатива, при контрастировании меньше возникало трудностей, нередко имевших место при контрастировании более контрастно (до $\gamma=0.65\div 0.70$) проявленных негативов [8]. Величина коэффициента контрастности, равная 0.55, нашла отражение в ГОСТе 10691-63 как рекомендуемая при проявлении черно-белых негативных киноплёнок [9].

Кроме того, создались лучшие условия для получения требуемого качества фонограмм в прокатных копиях, поскольку γ их повышена по сравнению с рекомендованной ранее (2.3 ± 0.1) до 2.6 ± 0.2 и принята в качестве рекомендуемой для проявления позитивных копий как на киностудиях, так и на кинокопировальных фабриках.

Это дальнейшее повышение коэффициента контрастности проявления позитивных копий и расширение допустимых пределов отклонений от его средней величины соответственно расширяет возможность колебания величины $\gamma_{\text{рез}} = \gamma_{\text{нер}} \cdot \gamma_{\text{поз}}$ в пределах от 1.20 до 1.54.

Некоторые специалисты, ссылаясь на опыт зарубежной кинематографии, утверждают [10], что кинонегативы для получения наилучшего качества изображения надо проявлять до $\gamma=0.65\div 0.70$. Приводится большое число данных о том, что γ негативных киноплёнок иностранных фирм варьирует от 0.6 до 0.75, а $\gamma_{\text{нер}}$ колеблется от 2.4 до 3.0. Однако эти сведения без учета особенностей развития отечественной кинематографии вряд ли могут служить достаточным обоснованием целесообразности проявления черно-белых негативных киноплёнок до $\gamma_{\text{нер}}=0.65\div 0.70$.

Более обоснованной причиной для возражения против понижения γ негативных киноплёнок может служить снижение их светочувствительности (рис. 2). Как показывают результаты работ, приведенных за рубежом [1, 12—14] и в Советском Союзе (см., например, [15—18]), путем разработки соответствующего фенидонгидрохинонового проявителя вместо метолгидрохинонового, применяемого до настоящего времени, можно в значительной степени компенсировать это снижение светочувствительности. Таким образом, можно в какой-то мере сгладить противоречия между стремлениями к увеличению практически используемой фотографической ширины пленки и максимальному использованию ее светочувствительности.

Мы считаем, что возражение против понижения коэффициента контрастности проявления кинонегативов до 0.50—0.55, основанное на том, что это сопровождается понижением величины используемой светочувствительности пленки, должно быть основанием для постановки вопроса о повышении светочувствительности в процессе изготовления пленки.

В соответствии с изложенным выше нам кажется, что величина коэффициента контрастности проявления черно-белых кинонегативов художественных фильмов, равная 0.50—0.55, приемлема. Однако, как показал опыт производственной работы киностудии Мосфильм, величину γ не следует очень строго регламентировать, предусмотрев возможность уточнения ее и варьирования перед началом съемки каждой конкретной кинокартины, а также учитывая следующие соображения.

1. В зависимости от формы характеристической кривой пленки, характера объекта и освещения его при съемке максимальная плотность негатива, не превышающая 1.7, может получаться при проявлении негатива до величины γ , отличающейся от строго регламентированной в ту или иную сторону.

2. Результаты сенситометрических определений для одной и той же киноплёнки, проведенные на разных предприятиях, обычно не совпадают между собой.

3. При появлении новых видов кинематографа выяснилась необходимость проявлять, например, негативы широкоэкранных кинофильмов до относительно больших значений γ , что объясняется в основном повышенными потерями контраста вследствие большего светорассеяния.

Таким образом, появилась потребность проявлять кинонегативную пленку не до строго регламентированной γ , а до такого ее значения, при котором D_{max} негатива в пределах всего кинофильма не превышает 1.7.

Вытекающий из вышеприведенных соображений метод определения режима проявления негативов черно-белых фильмов нашел практическое применение на киностудии Мосфильм с 1958 г.

Указанный метод предполагает строгую, в пределах установленных допусков, стабильность режимов проявления и постоянство фотографических свойств проявляющего раствора. Испытание пленки и контроль раствора осуществляется с применением сенситометра ЦС-2, который имеет 30-польный клин и дает возможность получать характеристическую кривую с хорошо выраженными верхним и нижним участками.

При сенситометрическом испытании черно-белой негативной пленки в производственных условиях сенситограммы проявляют при трех различных временах проявления, строят кривые зависимости γ_{neg} от времени проявления и по ним определяют время для получения рекомендуемой величины γ_{neg} .

Кинооператор, используя характеристическую кривую пленки, выделенной ему для съемки кинокартины, определяет экспозицию для получения заданной плотности сюжетно важной части объекта съемки, например лица, при установленных режимах проявления, применяя систему

экспонетрии, предложенную М. М. Щегловым [19]. Если при съемке проб актеров и освоения первой декорации (но главным образом при пробной съемке натуральных объектов) выяснится необходимость уточнения первоначально установленной величины γ_{neg} , то это уточнение цех обработки пленки проводит совместно с кинооператором с учетом необходимости получения максимальной плотности негатива, не превышающей 1.7.

Если перед оператором стоит задача снизить или повысить контраст изображения, но достичь этого средствами операторской техники он не может, то такой «режимный» негатив может быть проявлен до иной величины γ . Обычно «режимных» негативов в картине бывает немного.

Практически уточнение величины γ_{neg} для каждой отдельной кинокартины лучше производить на натуральных объектах, типичных для будущих съемок. Что касается павильонных съемок, то желательный контраст изображения при заданной величине γ_{neg} может быть достигнут оператором за счет подбора характера освещения.

В условиях киностудии Мосфильм разброс величин γ для всех черно-белых негативных киноплёнок и всех видов кинематографа не выходил в основном за пределы 0.48—0.58.

При этом выполнялось и выполняется в настоящее время условие, при котором D_{max} негатива не превышает 1.7, за исключением «режимных» негативов.

К сожалению, за последние годы коэффициент контрастности позитивных копий, по имеющимся литературным [20] и фактическим данным, колебался в чрезмерно широких пределах (от 2.0 до 3.4), что нельзя считать нормальным. Причина этого заключается, по-видимому, в том, что операторы недостаточно правильно учитывают режим проявления негативов или совсем не учитывают его, устанавливая ту или иную контрастность освещения объекта при съемке. Так, например, понижение контрастности освещения объекта при съемке без учета величины коэффициента контрастности негатива может приводить к необходимости резко (сверх установленных пределов) увеличивать γ позитивной копии, чтобы получить требуемый контраст изображения на экране.

Выводы

1. Черно-белые негативы художественных фильмов целесообразно проявлять не до постоянного, а до заданного коэффициента контрастности, считая допустимым варьирование его для различных картин в пределах 0.55 ± 0.06 .

2. При определении режима проявления негативов целесообразно учитывать не только величину γ , но и необходимость получения максимальной плотности негатива не выше 1.7.

3. Снижение светочувствительности пленки при проявлении ее до пониженной γ может быть в значительной степени компенсировано за счет разработки специального фенидонгидрохинонового проявителя взамен применяемых в настоящее время метолгидрохиноновых.

4. Некоторое снижение γ_{neg} черно-белых негативов художественных фильмов вполне согласуется с повышением γ_{pos} позитивов до величины, равной 2.6 ± 0.2 , принятой в настоящее время в качестве рекомендуемой для проявления позитивных копий как на киностудиях, так и на кинокопировальных фабриках.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. М. Антонов, Г. Г. Двигубский, Техн. кино и телевид., 1957, 1, № 5, 59.
[2] С. М. Антонов, Г. Г. Двигубский, Техн. кино и телевид., 1958, 2, № 11, 41.

- [3] Л. П. Крылов, Л. М. Грейдингер, Техн. кино и телевид., 1962, 6, № 6, 1.
- [4] И. В. Блумберг, Обработка кино и фото пленок. Госкиноиздат, М., 1950, 16.
- [5] С. М. Антонов, Н. Е. Гольцева, Кинофотопромышленность, 1937, № 7, 67.
- [6] В. В. Васильев, Л. П. Крылов, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 10, 50.
- [7] С. М. Антонов, Г. Г. Двигубский, Техн. кино и телевид., 1960, 4, № 4, 45.
- [8] Н. Т. Трофименко, Б. А. Заборовский, Техн. кино и телевид., 1962, 6, № 3, 56.
- [9] ГОСТ 10691-63. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания черно-белых кинофотоматериалов общего назначения.
- [10] Е. А. Иофис, Техн. кино и телевид., 1964, № 11, 60.
- [11] I. D. Kendall, Brit. J. Photogr., 1953, 100, № 4837, 56.
- [12] I. D. Kendall, Brit. J. Photogr., 1954, 101, 82.
- [13] A. J. Axford, I. D. Kendall, Brit. J. Photogr., 1955, 102, № 4949, 138.
- [14] I. D. Kendall, Brit. J. Photogr., 1956, 103, № 5012, 272.
- [15] М. М. Щедринский, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 1, 10.
- [16] В. Л. Абриталин, Сов. фото, 1963, 23, № 12, 33.
- [17] В. Л. Абриталин, В. Н. Мишин, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 8, 18.
- [18] В. Л. Абриталин, Техн. кино и телевид., 1962, 6, № 1, 78.
- [19] М. М. Щеглов, Техн. кино и телевид., 1963, 7, № 5, 16.
- [20] Л. П. Крылов, Л. М. Грейдингер, Техн. кино и телевид., 1964, 8, № 7, 7.

Е. А. ИОФИС

ОБРАБОТКА НЕГАТИВНЫХ КИНОПЛОНОК НА КИНОСТУДИЯХ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ФИЛЬМОВ

Почти все киностудии художественных фильмов проявляют негативные кинопленки до заданного коэффициента контрастности. Такая технология обработки кинопленок весьма рациональна и прогрессивна и должна привести к реактому повышению фотографического качества изображения в кинофильмах. В действительности же существенного улучшения фотографического качества изображения не произошло, так как величина коэффициента контрастности фактически неодинакова не только на разных киностудиях, но и на одной киностудии у негативов разных кинофильмов. Колебания бывают весьма значительными: от $\gamma=0.48$ до $\gamma=0.70$. В результате у разных кинооператоров одни и те же кинопленки становятся неодинаковыми и требуют индивидуальной фотографической обработки. Естественно, что напечатанные с различных негативов позитивы также нуждаются в индивидуальной обработке, если на киностудии стремятся сохранить постоянную результирующую гамму, необходимую при правильном технологическом процессе. Индивидуальная обработка негативной и позитивной кинопленок при механизированном и мощном производстве чрезвычайно сложна, и потому практически почти не осуществляется, вследствие чего и постоянство результирующей гаммы не соблюдается.

Изготовление фильмокопий на копировальных фабриках происходит также без учета сенситометрических характеристик негатива кинофильмов, так как из-за различия негативов по гамме потребовалось бы подбирать индивидуальные режимы проявления для каждого кинофильма, что при массовом производстве невозможно. Вследствие этого фильмокопии, изготовленные на копировальной фабрике, существенно отличаются по фотографическому качеству изображения от контрольного позитива, сделанного на киностудии.

Необходимо обратить внимание и на то, что среди кинооператоров возникла тенденция к снижению коэффициента контрастности проявления негативных кинопленок. Многие кинооператоры требуют проявлять негативные кинопленки до $\gamma_{\text{нет}}=0.48 \div 0.50$, мотивируя такое требование тем, что при таком значении коэффициента контрастности негативное изображение будет особо мелкозернистым и с хорошей проработкой деталей объекта съемки. Стремление проявлять негативы до низкого значения гаммы появилось во время использования пленки Кионегатив-А-2, которая относится к высокочувствительным, контрастным и грубозернистым пленкам. Если эту кинопленку обрабатывать до $\gamma=1.0$, как это предусмотрено Техническими условиями, то изображение окажется грубозернистым, с плохой проработкой деталей и совершенно непригодным

для художественного кинофильма. Поэтому в целях повышения фотографического качества изображения кинооператоры потребовали, чтобы эту киноплёнку проявляли до низкого значения гаммы, которая в ряде случаев была равна 0,48—0,50. В результате такого проявления высокочувствительная киноплёнка со светочувствительностью 180 единиц ГОСТа превратилась в малочувствительную, имеющую около 45 единиц ГОСТа. В этом случае изображение стало менее зернистым и лучшим по проработке деталей. Однако общезвестно, что зернистость изображения в основном зависит от природы фотографической эмульсии и что процесс проявления киноплёнки на зернистость влияет очень мало. Поэтому бесполезна попытка путем недопроявления киноплёнки А-2 получить на ней изображение, одинаковое по зернистости с изображением на малочувствительной киноплёнке, которая была бы проявлена нормально и имела светочувствительность 45 единиц ГОСТа.

Тенденция недопроявления киноплёнок высокочувствительных и контрастных распространилась и на такой нормальный тип киноплёнки, как КН.

Недопроявляя современные киноплёнки, например типа КН-3, с маркированной светочувствительностью 90 единиц ГОСТа, превращают ее в киноплёнку со светочувствительностью всего 32—45 единиц ГОСТа при $\gamma=0,48-0,50$. Из-за недопроявления киноплёнки все труды эмульсионеров сводятся на нет, хотя известно, что за весь период существования фотографической промышленности эмульсионеры непрерывно работают над усовершенствованием технологического процесса, уделяя особое внимание повышению светочувствительности киноплёнки. Так, в результате различного подхода к применению киноплёнки между изготовителями и потребителями ее возникло техническое противоречие. Это противоречие еще больше усугубляется тем обстоятельством, что обработчики киноплёнки увлеклись весьма разбавленными проявителями, например проявителем Н-М. По сравнению с нормальными проявителями разбавленные растворы понижают общую плотность негативного изображения. Особенно это заметно при проявлении киноплёнки до $\gamma=0,48-0,50$. В результате киноплёнки одной группы светочувствительности оказываются в другой группе — пониженной светочувствительности, например плёнка КН-3 превращается в плёнку КН-2 и т. д. Такое падение светочувствительности киноплёнки приводит к повышенному расходу электроэнергии на освещение, большому количеству осветительных приборов и осветителей и усложнению работы антеров во время съемки.

В борьбе с этими недостатками некоторые киностудии стали применять фенидонгидрохиноновые проявители, чтобы повысить светочувствительность негативной киноплёнки.

Создалось весьма странное положение; с одной стороны, путем обработки негативной киноплёнки в разбавленном проявителе до низкого значения коэффициента контрастности понижают ее светочувствительность, с другой — путем применения фенидонгидрохинонового проявителя пытаются повысить светочувствительность негативной киноплёнки. Однако и применение фенидонгидрохинонового проявителя при обработке в нем негативной киноплёнки до малого значения гаммы не обеспечивает получения тех результатов по светочувствительности и плотности изображения, которые могут быть получены в растворе нормальной концентрации и при обработке негативной киноплёнки до гаммы, равной 0,65.

Недопроявление негативной киноплёнки больше сказывается на проработке деталей в изображении, чем на его зернистости. Наличие повышенного количества деталей в негативе не является гарантией их воспроизведения в позитиве, так как чем выше коэффициент контрастности негатива, тем выше должна быть гамма позитива. Известно, что с увеличением гаммы

позитивной киноплёнки ее фотографическая широта уменьшается, вследствие чего сокращается воспроизведение деталей с негативного изображения, и тем больше, чем контрастнее будет проявлена позитивная киноплёнка. С увеличением коэффициента контрастности позитивной киноплёнки весьма значительно усложняется технологический процесс ее обработки: экспозиция при печати изображения должна быть дозирована чрезвычайно точно, очень точным должен быть фотографический процесс обработки киноплёнки. Практически эти требования почти не выполняются на киностудиях и едва ли осуществимы на копировальных фабриках при массовом тиражировании кинофильмов.

Поэтому мировая практика кинематографии предусматривает более реальные и мягкие режимы обработки негативных и позитивных киноплёнок. Обычно негативы изображения бывают проявлены до гаммы, равной $0,65 \pm 0,05$; позитивы — до гаммы, равной $2,1 \pm 0,15$. Чтобы повысить фотографическое качество фильмов, необходимо стандартизовать показатель коэффициента контрастности для всех негативов, сдаваемых на копировальные фабрики, так как доброкачественное и массовое тиражирование кинофильмов на копировальных фабриках возможно только при технологическом процессе, при котором позитивные киноплёнки обрабатываются до единого значения коэффициента контрастности, а следовательно, и печататься должны с негативов, проявленных до единой гаммы.

Н. Г. МАСЛЕНКОВА, Н. И. КИРИЛЛОВ

ПРОЯВЛЕНИЕ НЕГАТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДО НИЗКИХ ЗНАЧЕНИЙ КОЭФФИЦИЕНТА КонтРАСТНОСТИ

Сравнительно с ранним периодом развития фотографии и кинематографии в настоящее время проявление негативного материала проводится до более низкого коэффициента контрастности, что позволяет значительно увеличить фотографическую широту и уменьшить зернистость получаемого изображения. Из опубликованных в последнее время данных [1] следует также, что применение проявителей с феноном дает возможность проявлять негативы до пониженного коэффициента контрастности; при этом при печати с них на более контрастном позитивном материале зернистость получается такой же, что и при обычном проявлении, но достигается выигрыш в эффективной светочувствительности примерно в три раза. Вдобавление к этому нельзя не иметь в виду, что для проявления негативного материала до низкого коэффициента контрастности с сохранением высоких показателей светочувствительности целесообразно использовать особые условия выравнивающего, «голодного», проявления.

Условия «голодного» проявления создаются при предварительном пропитывании эмульсионных слоев пленки проявляющим раствором с последующим прокатыванием их в инертной поверхности и выдерживанием в таком виде до завершения проявления [2]. Подобного рода способы проявления в различных вариантах применяются при обработке аэрофотоплёнок в так называемых зернистающих приборах [3], а также используются при обработке киноплёнки в аналогичных приборах в любительской практике.

Для промышленных целей особые условия выравнивающего «голодного» проявления представляется наиболее целесообразным осуществлять путем обработки пленки с нанесом на нее обрабатывающего раствора [4-7], что в последнее время стало находить практическое применение в производстве транзитной кинематографии и для различных научных-технических целей. Однако для получения в данном процессе ясного изображения коэффициента контрастности при достаточно высоком уровне светочувствительности необходимо разработать соответствующую рецептуру проявителей и режимы проявления, что и является предметом настоящего исследования.

Исследования в сенситометрических условиях негативной пленки Кинонегатив А осуществлялись в специальных клетках. Последние были заложены на пленку исследуемого проявляющего раствора, в горизонтальном положении (эмульсионные слои вверх), устанавливались в термостате и выдерживались в таком виде до завершения проявления светочувствительности пленки. Для обеспечения необходимой толщины наноса проявляющего раствора на пленку в это добавлялись растворные соли карбоксиметил-

целлюлозы (Na-КМЦ) для соответствующего повышения вязкости раствора. После окончания проявления с помощью резинового отжима с сенситограмм удаляли избыток проявляющего раствора, и они подвергались обычному фиксированию, а затем промывке и сушке. Полученные сенситограммы измерялись на фотоэлектрическом денситометре с селеновым фотоэлементом, и по результатам измерений строились характеристические кривые.

В результате проведенного исследования для проявления при температуре +20° С негативной пленки Кинонегатив-А до низкого коэффициента контрастности была разработана следующая рецептура вязкого малозабуферного проявителя, наносимого на обрабатываемую пленку.

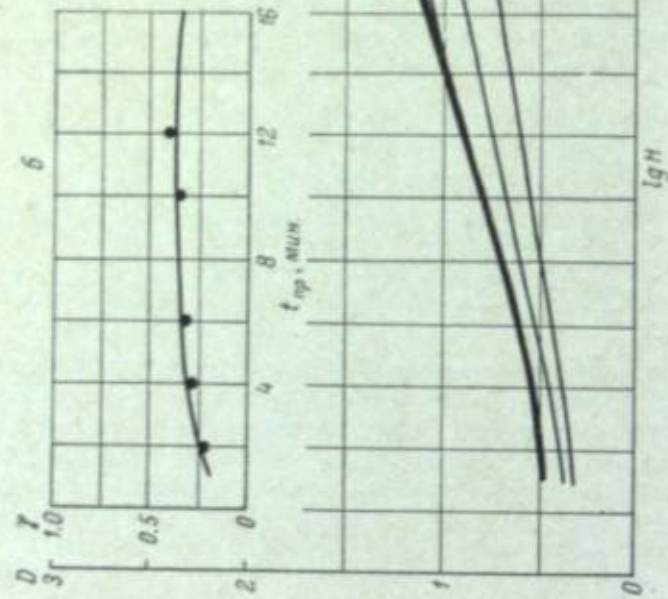
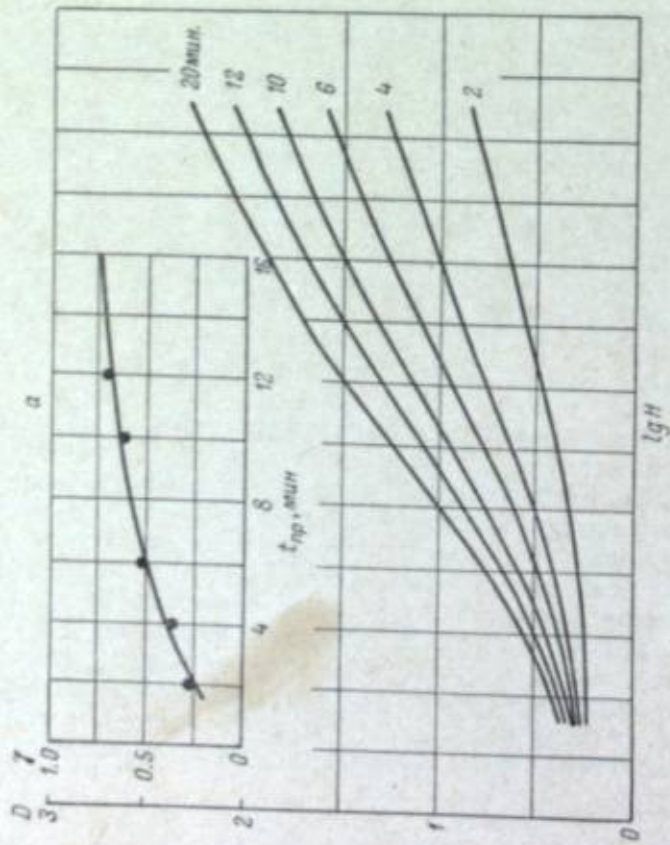
Метол	8 г
Сульфит натрия безводный	125 »
Едкое кали	4 »
Бромистый калий	1 »
Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), 10%-й водный раствор	350 мл
Смачиватель СБ-133, 14%-й водный раствор	20 »
Вода	До 1 л

На приводимом рисунке показано семейство характеристических кривых негативной пленки Кинонегатив-А, проявленной в лабораторных условиях путем наноса на нее вязкого проявителя. Для сравнения на этом же рисунке приведено семейство характеристических кривых той же пленки, проявленной обычным образом (в кювете с покачиванием) в контрольном негативном метоловом проявителе № 2 по ГОСТу. Сенситометрические параметры, полученные в обоих процессах, приведены в таблице.

Сенситометрические параметры пленки Кинонегатив-А при двух видах проявления

Время проявления, мин.	Проявление с наносом на пленку вязкого метолового проявителя			Обычное проявление в контрольном метоловом проявителе Н-1		
	τ	$S_{0.2}$	D	τ	$S_{0.2}$	D
2	0.20	25	0.08	0.28	6.5	0.04
4	0.26	50	0.12	0.38	25	0.07
6	0.30	42.5	0.18	0.53	40	0.08
10	0.32	42.5	0.20	0.60	72	0.08
12	0.36	43.5	0.20	0.68	98	0.08
20	0.34	43.0	0.20	0.80	78	0.20

Нетрудно видеть, что при проявлении пленки с наносом на нее вязкого проявителя достигается достаточно высокая пороговая светочувствительность, значительно превышающая светочувствительность, получаемую при проявлении пленки в обычном негативном проявителе до такого же низкого коэффициента контрастности. Данный эффект может быть отнесен за счет осуществления при обработке пленки отмеченных выше особых условий «голодного» проявления. При этом имеет место явно выраженная скупенность характеристических кривых, что указывает на хорошую стабильность получаемых результатов и положительно характеризует исследованные условия проявления сравнительно с обычным процессом проявления. Весьма положительно также и то, что в исследованных условиях проявление пленки происходит всегда в свежем проявляющем рас-



Характеристические кривые черно-белой негативной пленки Кинонегатив-А, обработанной в лабораторных условиях обычным образом — в растворе (а) и с наносом на нее вязких проявляющих растворов (б).

творе, что при технологическом оформлении процесса исключает необходимость применения сложного контроля рабочих растворов в проявочных машинах и поддержания постоянства их состава и свойств во время работы.

В заключение хотелось бы отметить, что проявление негативной пленки до низкого коэффициента контрастности с сохранением достаточного уровня пороговой светочувствительности может представлять не только общий, но и практический интерес. В данном случае можно указать на возможность использования разработанного процесса при реализации рассмотренного выше существенного повышения эффективной светочувствительности пленки при проявлении негативов до низкого коэффициента контрастности и печати с них на контрастном позитивном материале [1]. Практический интерес представляет также использование разработанного процесса применительно к недавно описанному методу [8] уменьшения зернистости и повышения резкости получаемых позитивов при печати их наложением с нескольких одинаковых негативов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Perspective, 1961, 3, 57.
- [2] Fr. Perry, Photogr. Art. Monthly, 1939, №№ 1, 2, 3; Brit. J. Photogr., 1942, 86, 642.
- [3] К. И. Мархилевич, В. Л. Абригалин, Тр. НИКФИ, 1960, 35, 117.
- [4] Н. Г. Масленкова, Н. И. Кириллов, Техн. кино и телевид., 1957, 1, № 3, 63; 1962, 6, № 8, 36.
- [5] А. Вжесинский, Н. И. Кириллов, Усп. научн. фотогр., 1962, 8, 79.
- [6] G. Cummins, J. Turner, R. Wilson, J. Soc. Mot. Pict. a Telev. Eng., 1961, 70, 875.
- [7] P. Hermle, H. Lowry, J. Soc. Mot. Pict. a Telev. Eng., 1961, 70, 878.
- [8] L. Edgcomb, G. Seeley, J. Soc. Mot. Pict. a Telev. Eng., 1963, 72, 691, 702.
- [9] R. Kohler, H. Howell, Photogr. Sci. Engng., 1963, 7, 241.

А. П. СТРЕЛЬНИКОВА, Л. А. КОЗЫРЕВА, Н. И. КИРИЛЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНОЙ ПОЗИТИВНОЙ ПЛЕНКИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЧЕРНО-БЕЛЫМ ПРОЯВЛЕНИЕМ ФОНОГРАММЫ И БЕЗ НЕГО

Общие данные

К качеству изображения и фонограммы цветных фильмов на многослойных пленках предъявляются противоположные требования. Если для получения высококачественного цветного изображения из него надо удалить все серебро, восстановленное при цветном проявлении, то в фонограмме, наоборот, необходимо это серебро полностью сохранить и даже в оптимальном случае получить чисто серебряную фонограмму. Объясняется это тем, что в прокатной сети используются фотоэлементы различной спектральной чувствительности, а именно кислородно-цезиевые (ЦК), чувствительные преимущественно к лучам инфракрасной области спектра (для них красители цветного изображения являются практически прозрачными), и сурьмяно-цезиевые (СЦВ), чувствительные к видимой части спектра (для них красители цветного изображения являются непрозрачными и могут создавать модуляцию света). К этому следует добавить, что в перспективе дальнейшего развития звукового кино имеется в виду использовать новые, более совершенные типы фотоэлементов, чувствительных также к лучам инфракрасной области спектра (к ним относятся германиевые, кремниевые и др.).

В соответствии с вышесказанным в настоящее время является общепризнанным применение так называемых отдельных процессов обработки цветной позитивной пленки, которые позволяют полностью удалить серебро из цветного изображения и, наоборот, сохранить его в фонограмме или даже получить практически серебряную фонограмму [1—3]. При такой обработке цветной позитивной пленки практическое применение находят процессы с получением красочно-серебряной или красочно-сернистосеребряной фонограммы и оставлением всего серебра, восстановленного при цветном проявлении [4, 5]. Из данных процессов наибольшее распространение получили отдельные процессы с повторным черно-белым проявлением или осерниением фонограммы (получением красочно-сернистосеребряной фонограммы) [5, 6], несмотря на то что процессы с отдельным отбеливанием цветного изображения являются более рациональными [1—3], поскольку в них не имеется излишних операций отбеливания серебра и затем его повторного восстановления или превращения в сернистое серебро.

Что же касается фонограммы узких цветных фильмокопий, то для ее обработки уже находят применение отдельные процессы с получением

чисто серебряных фонограмм на цветных обрабатываемых пленках путем применения отдельного фиксирования фонограммы (после черно-белого проявления пленки) с последующим повторным черно-белым проявлением фонограммы [4, 5, 7]. Стремление к получению чисто серебряных фонограмм в узких фильмокопиях объясняется предъявлением более жестких требований к этим фонограммам, что связано с меньшими их размерами и меньшей скоростью движения 16-миллиметровой пленки в трактах перезаписи и воспроизведения фонограммы по сравнению с 35-миллиметровой пленкой.

Нельзя не отметить, что качество фонограммы цветных фильмокопий обуславливается не только способами их обработки. Очень важны качество исходного негатива и применяемой позитивной пленки и условия печати фонограмм. Целесообразна печать фонограммы в одном верхнем слое [8, 9]. Качество исходного негатива фонограммы может быть улучшено путем проявления ее в вязких растворах [10], что положительно отражается на резкости и других характеристиках фонограммы.

Характеристика сравниваемых процессов и рецептура используемых растворов

Возможность повышения качества фонограммы цветных фильмокопий изучалась в двух направлениях:

- 1) путем повышения содержания серебра в фонограмме и
- 2) путем улучшения физических свойств получаемой фонограммы.

В первом направлении для повышения содержания серебра в фонограмме применялось предварительное (перед цветным проявлением) черно-белое проявление фонограммы [1—3], для чего была разработана новая, более совершенная рецептура вязкого фенидонгидрохинонового проявителя. После черно-белого проявления сенситограммы обрабатывались в течение 1 мин. в 0,5%-м растворе уксусной кислоты и затем промывались в течение 3 мин. в проточной воде. Дальнейшая обработка проводилась с разной последовательностью операций:

- I — отдельное отбеливание изображения — процесс НИКФИ [11];
- II — отдельное отбеливание изображения — обычный процесс с двумя фиксированиями пленки;

III — повторное черно-белое проявление отбеленной фонограммы — обычный процесс с двумя фиксированиями пленки.

Для сравнения получаемых результатов сенситограммы обрабатывались также без предварительного черно-белого проявления в последовательности операций, соответствующей обычному процессу (IV) с повторным черно-белым проявлением отбеленной фонограммы с двумя фиксированиями пленки. Подробные режимы обработки по процессам I—IV приводятся в табл. 1.

Во втором направлении улучшение физических свойств фонограммы достигалось ее печатью в верхнем слое цветной пленки. Для этого применялись селективные светофильтры АГФА-59+562, позволяющие на цветных бесфильтровых позитивных пленках — отечественной ЦП-8 и РС-7 ОРВО (с обычным расположением эмульсионных слоев) — получать фонограмму практически в одном верхнем (желтом) слое. Для сравнения получали фонограмму по производственному процессу, а именно с печатью ее в двух верхних слоях и с последующей обработкой отбеленной фонограммы в щелочном растворе тиомочевина — 10 г, едкий натр — 20 г, этиловый спирт — 10 мл, Na-КМЦ — до требуемой вязкости, вода — до 1 л).

Во всех сравниваемых процессах рецептура цветного проявителя и режим цветного проявления были одинаковыми и соответствовали обыч-

Состав	Время	Температура	Скорость	Плотность
Смачиватель СВ-104 (10%-й раствор)	20	20	20	20
Фенидон (или метилфенидон), г	1.0	1.0	1.0	1.0
Гидрохинон, г	10.0	10.0	10.0	10.0
Сульфит натрия безводный, г	50.0	50.0	50.0	50.0
Едкий натр, г	20.0	20.0	20.0	20.0
Калий бромистый, г	10.0	10.0	10.0	10.0
1-Фенил-5-меркаптотетразол (1%-й раствор), мл	10.0	10.0	10.0	10.0
Na-KMЦ (10%-й раствор), мл	300	300	300	300
Этилендиамин (70%), мл	—	20	—	—
Вода, л	До 1	До 1	До 1	До 1
Общая продолжительность процесса	30—35	44—50	44—50	44—50

ному процессу обработки цветной позитивной пленки, примененному на производстве. Рецептура остальных обрабатывающих растворов и режимы обработки пленки соответствовали применяемым и сравниваемым процессам, за исключением стадий раздельного отбеливания изображения и повторного черно-белого проявления отбеленной фонограммы. На основании ряда предварительных опытов для раздельного отбеливания изображения в процессах НИКФИ и обычно применялся следующий отбеливающий раствор.

Калий железостеродистый	50 г
Калий бромистый	20 "
Натриевая соль карбонсметилцеллюлозы	300 м
Na-KMЦ, 10%-й раствор	До 1 л
Вода	До 1 л

Продолжительность обработки пленок ЦП-8 (отечественной) и тип РС-7, ОРВО в данном растворе составляла 1 мин. при нормальной температуре. После отбеливания пленка обрабатывалась в 4%-й сульфитной ванне в течение 1 мин.

В результате проведенного исследования была разработана новая, более совершенная рецептура энергично действующих черно-белых проявителей для предварительного и повторного проявления отбеленной фонограммы.

Кроме быстроты проявления и лучшей стабильности, сравнительно с ранее применявшимися в нашей работе проявителями [1—3] и опи-

санними позднее метолгидрохиноновым [12] и гидрохиноновым проявителями [5], разработанный фенидонгидрохиноновый проявитель для предварительного проявления фонограммы отличается содержанием в нем двух активизирующих веществ — бромистого калия и 1-фенил-5-меркаптотетразола. Наличие последнего позволяет уменьшить возможное до проявления желтого красителя при последующем цветном проявлении фонограммы. Это связано с тем, что 1-фенил-5-меркаптотетразол при черно-белом проявлении фонограммы адсорбируется на непроявленных эмульсионных микрокристаллах пленки. За счет этого последующее цветное проявление этих микрокристаллов (непроявленных при черно-белом проявлении) затормаживается. Это приводит к заметному уменьшению плотности красителей в непрозрачной части фонограммы и уменьшает возможность образования желтого ореола у этой фонограммы.

Особенностью разработанного черно-белого фенидонгидрохинонового проявителя для повторного проявления фонограммы являются его хорошая стабильность и быстрота работы, позволяющая практически полностью в течение 10 сек. при нормальной температуре (20—23° С) восстанавливать серебро отбеленной фонограммы. Для этого, кроме соответствующего подбора концентраций основных компонентов, в данный проявитель в соответствии с литературными данными введен этилендиамин, который служит растворителем галогенидов серебра и ускоряет их восстановление при проявлении.

Рецептура указанных выше вязких фенидонгидрохиноновых проявителей для предварительного и повторного проявления фонограммы приводится в табл. 2.

В условиях лабораторной обработки пленки требуемые операции раздельного проявления фонограммы и раздельного отбеливания изображения не могли быть осуществлены из-за отсутствия соответствующих устройств и поэтому они заменялись общей обработкой сенситограмм в используемых растворах. В связи с этим для сенситометрической оценки качества изображения, полученного в сравниваемых процессах, обрабатывались другие сенситограммы, которые экспонировались обычным образом, обработка же их проводилась, минуя стадии предварительного и повторного черно-белого проявлений.

Сенситометрические характеристики результатов исследования

Характеристические кривые цветного изображения, полученного на пленках ЦП-8 и РС-7 ОРВО в различных сравниваемых процессах с предварительным черно-белым проявлением фонограммы (I—III) и

Таблица 2
Рецептура вязких фенидонгидрохиноновых проявителей для предварительного и повторного раздельного проявления фонограммы на цветной позитивной пленке

Компоненты	Для предварительного проявления фонограммы	Для повторного проявления отбеленной фонограммы
Смачиватель СВ-104 (10%-й раствор), мл	20	20
Фенидон (или метилфенидон), г	1.0	1.0
Гидрохинон, г	10.0	10.0
Сульфит натрия безводный, г	50.0	60.0
Едкий натр, г	20.0	30.0
Калий бромистый, г	10.0	—
1-Фенил-5-меркаптотетразол (1%-й раствор), мл	10.0	—
Na-KMЦ (10%-й раствор), мл	300	600
Этилендиамин (70%), мл	—	20
Вода, л	До 1	До 1

без него (IV), показаны на рис. 1 и 2. В табл. 3 приводятся сенситометрические параметры, полученные в раздельном процессе, в основе которого лежит процесс НИКФИ (I), и в обычном процессе (IV).

Из приведенных данных следует, что сенситометрические параметры во всех сравниваемых процессах с предварительным черно-белым проявлением фонограммы (I—III) различаются между собой в пределах точности метода и являются такими же, как в существующем процессе без предварительного черно-белого проявления (IV). Следовательно,

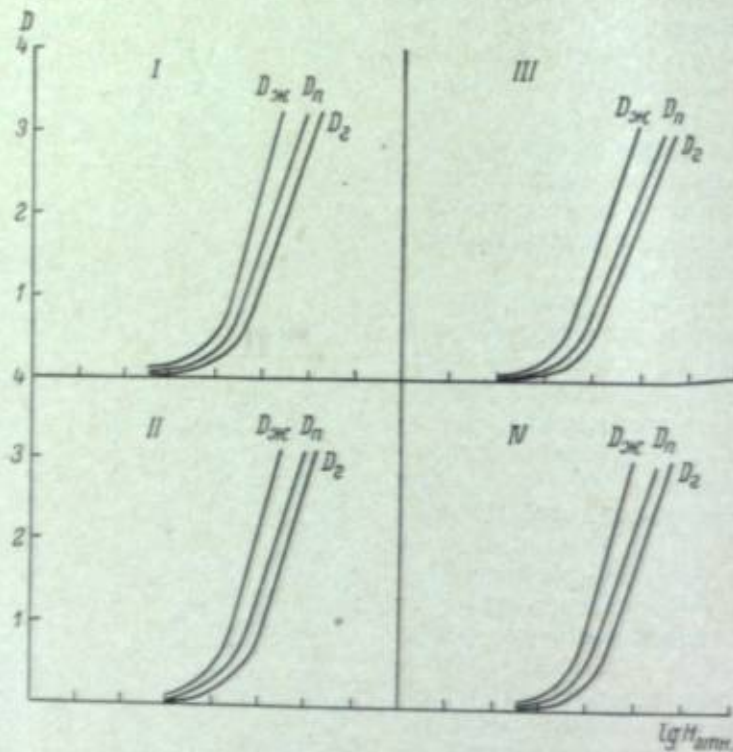


Рис. 1. Характеристические кривые пленки ЦП-8, обработанной в различных раздельных процессах. Время цветного проявления 8 мин.

стадия предварительного черно-белого проявления фонограммы с последующей уксуснокислой стоп-ванной и промыванием не вносит заметных искажений в характеристики цветного изображения. Кроме того, необходимо отметить, что различия не наблюдаются, несмотря на то что в процессе НИКФИ применялся тот же фиксирующий раствор с повышенной кислотностью ($pH=4.7$), что и в существующем процессе, а не слабощелочной ($pH=6.2-6.4$), рекомендованный в свое время для процесса НИКФИ [11].

Как известно, применение фиксажей с повышенной кислотностью может привести к частичному обесцвечиванию красителей изображения, особенно голубого, что и имеет место во всех исследуемых процессах. Однако такое обесцвечивание красителей является временным, и их восстановление в обычных процессах (с двумя фиксированиями) происходит во втором слабощелочном фиксаже, а в процессе НИКФИ (I) — в слабощелочной сульфитной ванне, которая в данном случае выполняет две функции: во-первых, связывает железосинеродистый калий, оставшийся

в вязком отбеливающем растворе после отбеливания изображения, а во-вторых, частично восстанавливает обесцвеченные красители изображения.

Характеристика фонограмм, полученная в настоящем исследовании, показана на рис. 3 в виде кривых эффективных (для фотоэлементов СЦВ и ЦГ) плотностей; сенситометрические показатели этих фонограмм приводятся в табл. 4. Первая группа кривых на рис. 3 (начиная слева) соответствует процессам I и II с предварительным черно-белым проявлением фонограммы и раздельным отбеливанием изображения. Поскольку данные для этих процессов совпадают между собой, они представлены в виде

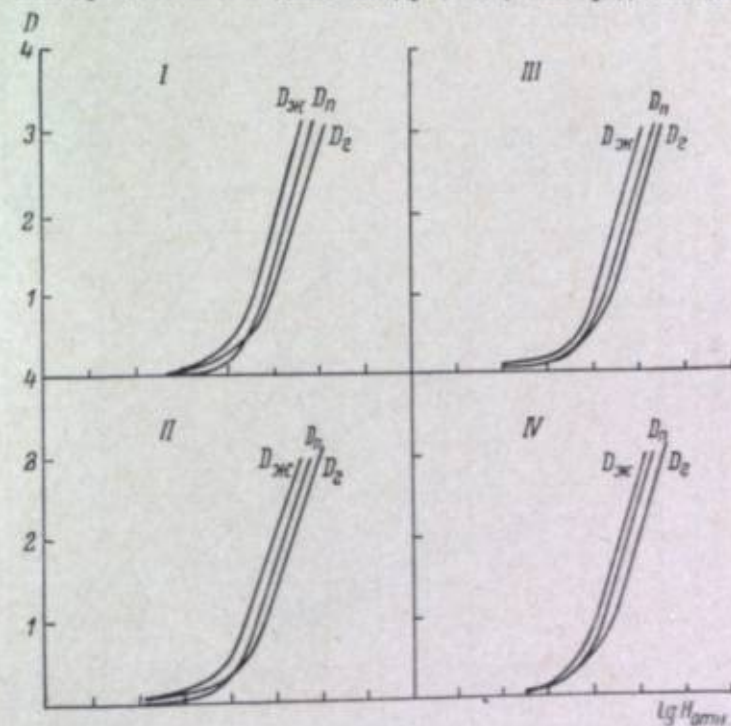


Рис. 2. Характеристические кривые пленки РС-7 ОРВО, обработанной в различных раздельных процессах. Время проявления в цветном проявителе 8 мин.

одной группы кривых. Вторая группа кривых соответствует процессу (III) с предварительным и повторным проявлением фонограммы. Кривые IVa относятся к обычному процессу (без предварительного проявления фонограммы), в котором для повторного проявления фонограммы использовался фенидонгидрохиноновый проявитель; IVб — к тому же процессу, но с повторным восстановлением фонограммы в растворе тиомочевины; IVв — также к обычному процессу и с повторным восстановлением фонограммы в растворе тиомочевины, но при печати фонограммы в двух слоях в отличие от всех остальных, относящихся к печати фонограммы в одном верхнем слое пленки.

Анализируя представленные данные, следует в первую очередь подчеркнуть, что сенситометрические показатели фонограмм, полученных в процессах с предварительным черно-белым проявлением (I—III), являются практически одинаковыми для фотоэлементов СЦВ и ЦГ и находятся на уровне характеристик для черно-белых позитивов фонограмм. Однако процесс с черно-белым проявлением отбеленной фонограммы все же приводит к несколько пониженной (на 0.1—0.2) эффективной

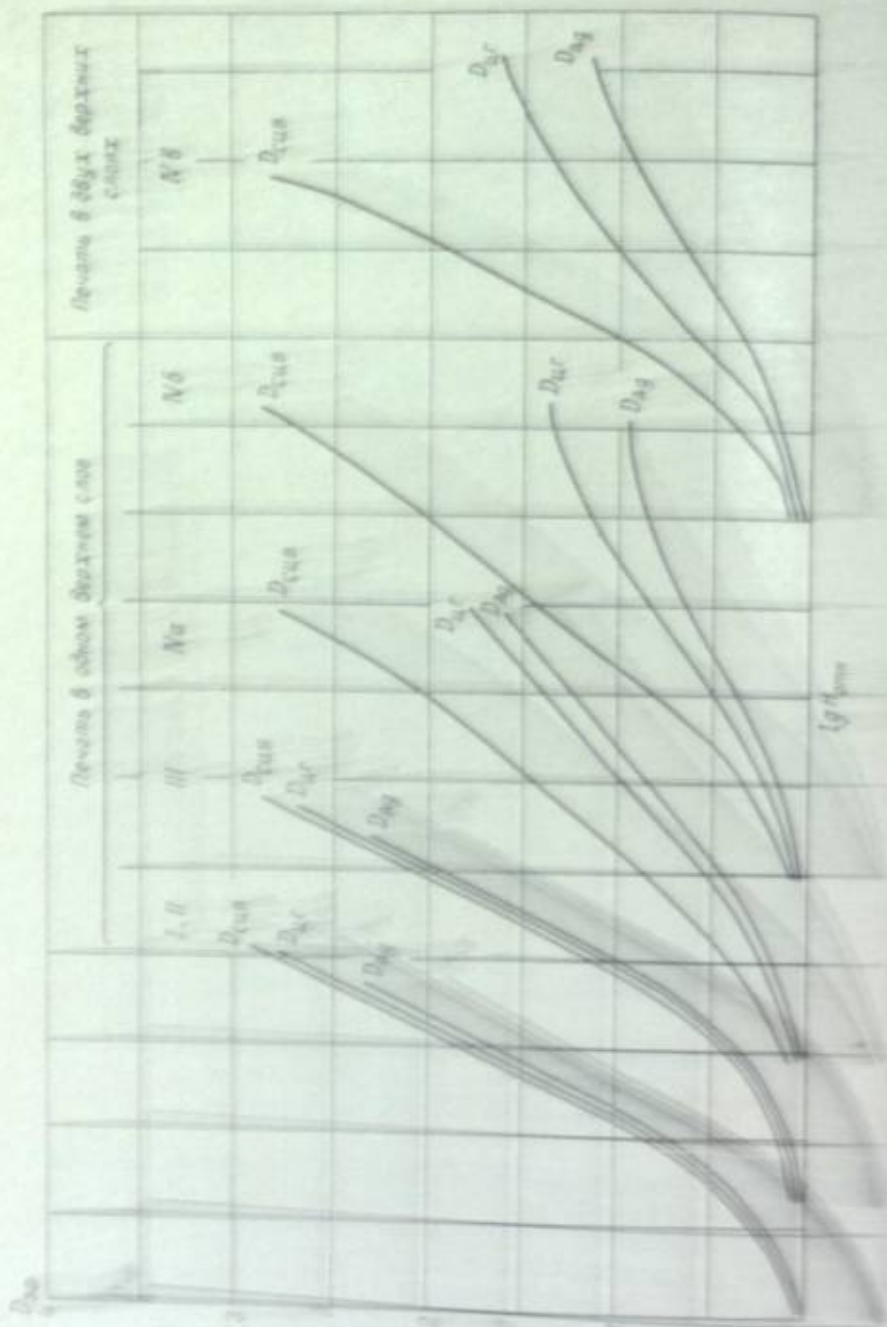


Рис. 6. Кривые эффективной плотности $D_{эф}$ в зависимости от $lg H$ для различных процессов обработки и печати в двух и одном верхнем слое пленки ЦП-8 и ОРВО-РС-7. Кривые для $D_{СЦВ}$ — для фотоэлемента СЦВ, для $D_{ЦГ}$ — для фотоэлемента ЦГ, для $D_{АБ}$ — для фотоэлемента АБ. Кривые для $D_{СЦВ}$ и $D_{ЦГ}$ в процессе IVб и IVв относятся к процессу с предварительным проявлением, кривые для $D_{СЦВ}$ и $D_{ЦГ}$ в процессе IVа — к процессу без предварительного проявления. Кривые для $D_{СЦВ}$ и $D_{ЦГ}$ в процессе III и II относятся к процессу с предварительным проявлением.

плотности фонограммы сравнительно с плотностью при раздельном отбеливании изображений. Объясняется это тем, что в процессе повторного проявления происходит все же недостаточно полное восстановление серебра в отбеленной фонограмме.

Что же касается характеристик фонограмм, полученных в обычном процессе (без предварительного черно-белого проявления) с повторным восстановлением в растворе тиомочевины (IVб, IVв), то они отличаются от первых большой разницей между показателями для фотоэлементов СЦВ и ЦГ. Значения γ и эффективных плотностей ($D_{эф}$) для фотоэлементов ЦГ примерно в 2 раза меньше, чем для фотоэлементов СЦВ. Особенно большого значения эта разница достигает при печати фонограммы в двух верхних слоях пленки (IVв).

Таблица 3

Сенситометрические параметры изображений на пленках ЦП-8 и ОРВО-РС-7 при обработке по различным процессам

Процессы обработки	γ			$S_{0,82}$			D_e		
	ж	п	г	ж	п	г	ж	п	г
Пленка ЦП-8									
Обычный (IV)	3.9	3.35	3.35	1.0	0.80	0.65	0.10	0.10	0.07
Процесс НИКФИ (I)	3.8	3.50	3.50	1.0	0.85	0.65	0.10	0.10	0.07
Пленка РС-7, ОРВО									
Обычный (IV)	3.7	4.2	3.85	1.0	1.5	1.15	0.08	0.8	0.05
Процесс НИКФИ (I)	3.55	4.3	3.75	0.92	1.5	1.10	0.08	0.7	0.04

Примечание. ж — желтый, п — пурпурный, г — голубой.

Однако здесь следует отметить, что у фонограмм, полученных по существующему процессу и печати их в одном верхнем слое с последующим повторным восстановлением в новом фенидонгидрохиноновом проявителе (IVа), наблюдается заметное сближение эффективных плотностей для фотоэлементов СЦВ и ЦГ по сравнению с обработкой в тиомочевине и печатью в двух слоях. Это происходит, с одной стороны, за счет некоторого снижения плотностей и коэффициента контрастности (γ) для фотоэлемента СЦВ, что связано с уменьшением суммарной цветной плотности при отсутствии пурпурного красителя; с другой — за счет некоторого увеличения плотностей и γ для фотоэлемента ЦГ, что связывается с более полным использованием галогенида серебра, содержащегося в верхнем эмульсионном слое пленки, и отсутствием избирательного поглощения у металлического серебра.

Учитывая, что печать в одном верхнем слое исследованных пленок обеспечивает получение большей резкости и других положительных характеристик фонограмм, чем при печати их в трех и двух слоях пленки, процессы с предварительным черно-белым проявлением создают оптимальные условия получения фонограммы, равноценной для фотоэлементов СЦВ и ЦГ. Обычный же процесс (без предварительного проявления), когда фонограмма печатается в одном верхнем слое, приводит к некоторому сближению эффективных плотностей для различных фотоэлементов и улучшению качества фонограммы.

Таблица 4
Сенситометрические параметры по отношению к фотоэлементам СЦВ и ЦГ у фонограмм, полученных в сравнимых процессах на цветных позитивных пленках ЦП-8 и РС-7, ОРВО

Показатели	Печать в одном верхнем слое						Печать в двух верхних слоях						
	с предварительным черно-белым проявлением фонограммы			повторное проявление фонограммы в обычном процессе (III)			без предварительного черно-белого проявления фонограммы			без предварительного черно-белого проявления фонограммы; повторный восстановитель — тиомочевина (IVb)			
	раздельное отбеливание изображения в процессе НИКФИ (I)		раздельное отбеливание изображения в обычном процессе (II)	СЦВ	ЦГ	СЦВ	ЦГ	повторный проявитель, фенолидгидрохиноновый (IVa)		СЦВ	ЦГ	СЦВ	ЦГ
	СЦВ	ЦГ	СЦВ					ЦГ					
γ	2.50	2.48	2.46	2.48	2.45	2.35	1.20	0.96	1.20	0.70	2.20	0.90	
D_{344}	2.90	2.80	2.60	2.50	2.40	2.30	1.80	1.20	1.80	1.05	2.40	1.00	
D_0	0.12	0.08	0.12	0.08	0.15	0.10	0.09	0.06	0.09	0.06	0.09	0.06	
Пленка ЦП-8													
γ	2.10	2.07	2.08	2.05	2.05	2.00	1.16	0.92	1.18	0.60	2.50	0.90	
D_{344}	2.00	1.86	1.90	1.80	1.80	1.70	1.40	0.90	1.75	0.70	2.30	0.90	
D_0	0.12	0.07	0.11	0.07	0.14	0.09	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	
Пленка РС-7													

Выводы

В проведенном лабораторном исследовании показано, что в процессах с предварительным черно-белым проявлением фонограммы создаются оптимальные условия получения равноценных фонограмм для различных типов фотоэлементов, что соответствует результатам проведенных ранее работ. По простоте и существенно меньшей продолжительности обработки выгодно отличается процесс НИКФИ с раздельным отбеливанием изображения.

Применение печати фонограммы в одном верхнем слое пленок с обычным расположением эмульсионных слоев позволяет значительно повысить резкость и другие характеристики фонограмм, получаемых как в процессах с предварительным черно-белым проявлением ее, так и в обычном процессе, особенно когда для повторного проявления отбеленной фонограммы вместо раствора тиомочевины применяется новый, разработанный в настоящем исследовании фенидонгидрохиноновый проявитель.

Сенситометрические параметры цветного изображения во всех сравниваемых процессах практически одинаковы.

В заключение авторы выражают благодарность К. А. Дергуновой за выполнение экспериментальной части настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. П. Стрельникова. Канд. дисс. НИКФИ, М., 1955.
- [2] Н. И. Кириллов, А. П. Стрельникова, С. м. Антонов. Тр. НИКФИ, 1957, 5 (15), 36.
- [3] А. П. Стрельникова, Н. И. Кириллов, Техн. кино и телевид., 1957, 1, № 5, 49; № 3, 47.
- [4] Н. И. Кириллов, А. П. Стрельникова, Техн. кино и телевид., 1964, 8, 5, 31.
- [5] В. Meussen, J. Soc. Mot. Pict. Telev. Eng., 1962, 71, 591.
- [6] Ю. А. Болтунов, С. А. Зак, А. Е. Зислис, Н. И. Кириллов, Л. М. Пованер, Авт. свид. СССР 159729, 1962; Бюлл. изобр., 1964, № 1, 66.
- [7] Jr. D. Thomas, H. Ree, G. C. Lovick, J. Soc. Mot. Pict. a. Telev. Eng., 1965, 74, 671-675.
- [8] Н. И. Кириллов, Н. Е. Кириллова, В. Г. Богатенкова, Авт. свид. СССР 88422, 1950, Бюлл. изобр., 1957, № 1, 70.
- [9] I. Finkle, J. Streiffert, J. Soc. Mot. Pict. a. Telev. Eng., 1964, 73, 936.
- [10] R. Wilson, I. Finkle, J. Soc. Mot. Pict. a. Telev. Eng., 1964, 73, 125.
- [11] Н. И. Кириллов, С. М. Антонов, Г. С. Повх, Н. Е. Кириллова, Усп. научн. fotogr., 1955, 4, 267.
- [12] С. Е. Тихонович, Л. С. Севастьянова, Техн. кино и телевид., 1961, 5, № 19.

А. П. СТРЕЛЬНИКОВА, Л. А. КОЗЫРЕВА, В. В. РАКОВСКИЙ

ХАРАКТЕРИСТИКА ФОНОГРАММ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РАЗДЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНОЙ ПЛЕНКИ

В работе [1], посвященной вопросу улучшения качества фонограмм цветных фильмокопий путем увеличения содержания в них серебра и улучшения звуковых характеристик за счет печати фонограммы в одном верхнем слое, рассматривались лишь сенситометрические параметры изображения и фонограммы, полученные в различных отдельных процессах обработки пленки. Настоящее исследование является продолжением работы [1]; в ней будут показаны результаты определения резкости и фотоакустических характеристик фонограмм, полученных в тех же сравниваемых четырех процессах отдельной обработки пленки.

Фонограммы печатались в одном верхнем слое пленки РС-7, ОРВО за синим светофильтром АГФА-59+582. И только для сравнения в процессе (IV) получались фонограммы как в одном (IVa), так и в двух верхних слоях (IVb) с применением обычных коррректирующих светофильтров.

Результаты лабораторного исследования свойств фонограмм

Определялись следующие параметры: 1) частотно-контрастная характеристика, 2) отдача и 3) нелинейные искажения.

1. Частотно-контрастная характеристика. Резкость получаемых фонограмм оценивалась по частотно-контрастной характеристике, определенной по методике, описанной в работах [2, 3]. Измерения плотностей штрихов мира проводились на микрофотомере МФ-4. На рис. 1 показаны частотно-контрастные характеристики фонограмм, полученных в одном верхнем слое пленки РС-7, ОРВО при обработке ее в процессах с предварительным черно-белым проявлением (I—III) и в обычном процессе (IVa) при печати фонограммы в одном верхнем слое с последующим повторным проявлением в фенидопирохиноновом проявителе (A). Для сравнения приводится частотно-контрастная характеристика существующей фонограммы, расположенной в двух верхних слоях и обработанной в обычном процессе с повторным проявлением ее в растворе тиоцианида (IVb).

Резкость фонограмм характеризуется площадью, ограниченной кривой частотно-контрастной характеристики и координатными осями.

На основании рис. 1 нетрудно убедиться, что наибольшая резкость достигается при обработке фонограмм, полученных в процессах с предварительным черно-белым проявлением, в частности в процессе с предварительным проявлением (I, II). Для этих процессов данные совпадают, поэтому они приведены в виде одной кривой.

У фонограмм, полученных в процессе с предварительным и повторным черно-белым проявлением (III), а также в обычном процессе с одним повторным проявлением фонограммы (IVa), резкость несколько хуже, несмотря на то что во всех случаях они печатались в одном верхнем слое. Связано это, по-видимому, с тем, что при отбеливании фонограммы и последующем восстановлении образовавшегося железистосинеродистого серебра происходит изменение структуры первоначально проявленных микрокристаллов.

У фонограмм, полученных в двух верхних слоях пленки и обработанных в обычном процессе (IVb), резкость, как и следовало ожидать, намного меньше, чем в процессе III, и особенно чем в процессах I и II.

Таким образом, наилучшей резкостью обладают фонограммы, полученные в одном верхнем слое пленки и обработанные в процессе с предварительным черно-белым проявлением без отбеливания их, когда первоначально проявленное изображение не подвергается в дальнейшем дополнительным превращениям. В процессах с повторным проявлением резкость получаемой фонограммы заметно меньше. А при печати фонограмм в двух верхних слоях и обработке в процессе с повторным проявлением, где первоначально образовавшееся изображение подвергается дополнительным превращениям, резкость полученных фонограмм наихудшая.

2. Фотоакустические характеристики фонограмм. Фотоакустические характеристики фонограмм определялись по лабораторным тестам. Полу-

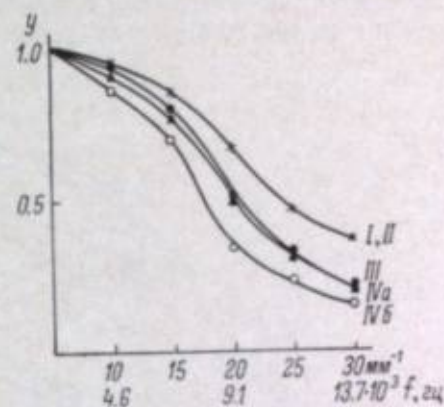


Рис. 1. Частотно-контрастные характеристики фонограммы, получаемых на пленке РС-7 ОРВО, обработанной в различных отдельных процессах.

I, II — предварительное черно-белое проявление фонограммы без отбеливания ее при печати в одном верхнем слое пленки; III — предварительное и повторное проявление фонограммы при печати в одном верхнем слое; IVa — повторное проявление фонограммы в обычном процессе при печати в одном верхнем слое пленки; IVb — повторное проявление фонограммы при печати в двух верхних слоях пленки.

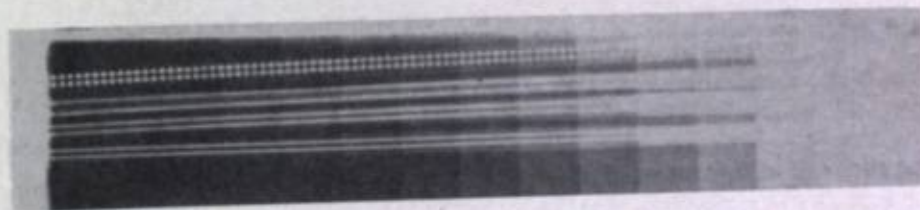


Рис. 2. Лабораторный тест фонограммы с записью синусоидальных сигналов 100, 400, 1000 и 8000 гц.

чались эти тесты таким образом: в копировальной рамке сенситометра ЦС-2 поверх сенситометрического клина накладывались узкие полоски с записью синусоидального сигнала различных частот, вырезанные с 35-миллиметрового негатива, плотность которого была 2.25. Эти сигналы вместе с клином, при хорошем контакте, пропечатывались на позитивную пленку (рис. 2). В результате после проявления получалась такая сенситограмма, которая имела весь интервал плотностей копируемых частот.

Фотоакустические характеристики позитивов тестов определялись микрофотометрическим методом, с помощью микрофотометра МФ-2.

На рис. 3 и 4 приводятся кривые отдачи (в относительных единицах) на частотах 400 и 8000 гц соответственно при фотоэлементах СЦВ и ЦГ. Кривые наглядно показывают, что отдача фонограмм, полученных в процессах с предварительным черно-белым проявлением (I—III), близка между собой, но она резко отличается от отдачи существующей фонограммы,

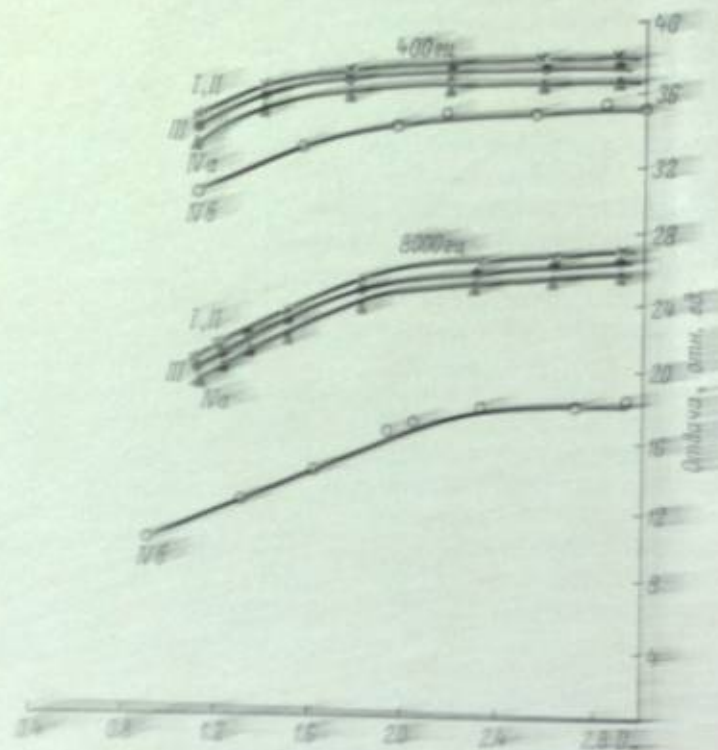


Рис. 3. Отдача при фотоэлементе СЦВ фонограмм, полученных в различных раздельных процессах (Пленка РС-7, ОРВО).

I, II — процессы с предварительным проявлением; III — процесс с предварительным черно-белым проявлением; IVa, IVb — процессы с предварительным черно-белым проявлением и последующим отбеливанием.

полученной в обычном процессе при печати ее в двух верхних слоях пленки (IVb). Особенно резко различие наблюдается на частоте 400 гц.

Полностью аналогичные результаты получены при обработке фонограмм в обычном процессе (IVa) при печати ее в одном верхнем слое. Полностью аналогичные отношения «обратных» плотностей для фотоэлементов СЦВ и ЦГ (см. [14]) не следуют из указанного. Для существующей пленки (I, II) в данном случае удалось получить отдачу при фотоэлементе ЦГ на уровне отдачи при фотоэлементе СЦВ и отдачи при фотоэлементе СЦВ в процессе с предварительным проявлением.

Полностью аналогично, что отдача, особенно на высокой частоте, у фотоэлементов СЦВ и ЦГ при фотоэлементе ЦГ не различается. Это же относится к фотоэлементу СЦВ в пленке РС-7, ОРВО.

ствующих фонограмм, получаемых в двух и более слоях пленки. Приближается к первым отдача фонограммы, полученной в обычном процессе, но при печати ее только в одном верхнем слое.

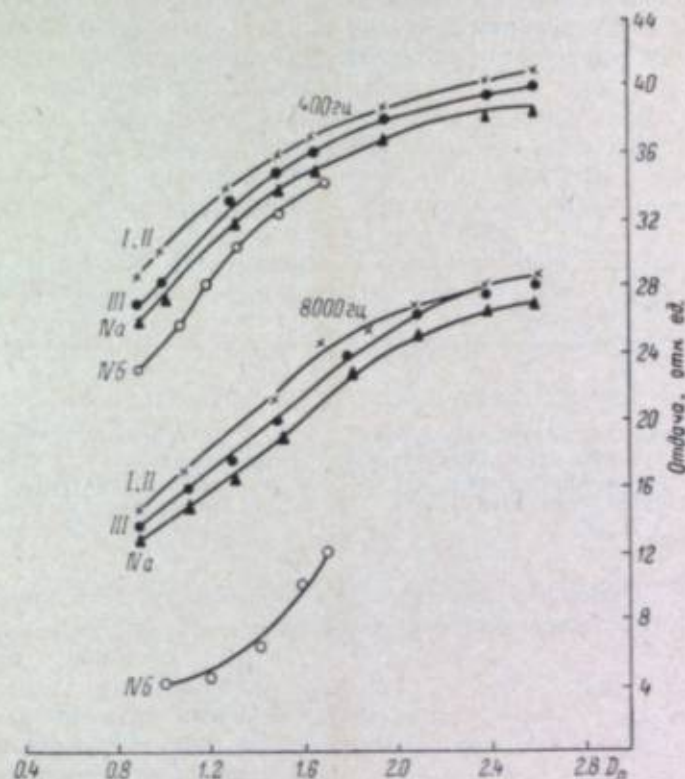


Рис. 4. Отдача при фотоэлементе ЦГ фонограмм, полученных в различных раздельных процессах. (Пленка РС-7, ОРВО).

Обозначения те же, что и на рис. 3.

3. Нелинейные искажения измерялись путем учета разностного тона при записи испытательного сигнала 6000—6500 гц. Результаты показаны на рис. 5—8.

Представленные кривые дают наглядную картину изменения нелинейных искажений при переходе от процессов с предварительным черно-белым проявлением к обычным процессам. Наилучшие результаты, как и следовало ожидать, получены для фонограмм в процессах с предварительным черно-белым проявлением без последующего их отбеливания (I, II). Уровень нелинейных искажений в этом случае достигает минимального значения. При этом практически полная компенсация для фотоэлементов СЦВ и ЦГ достигается в широком интервале плотностей, что имеет исключительно большое значение

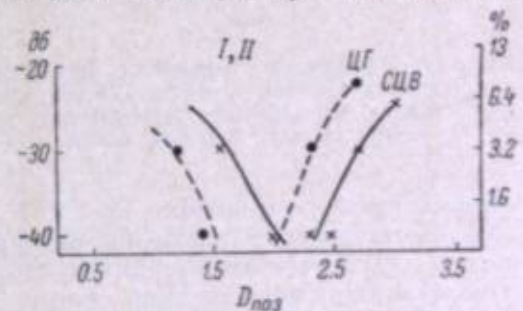


Рис. 5. Нелинейные искажения фонограмм, полученных в процессах I, II с предварительным черно-белым проявлением фонограммы без отбеливания ее (при печати в одном верхнем слое).

при массовой обработке фонограммы. Близкие к рассматриваемым результаты (рис. 6) получены при обработке фонограммы в процессе с предварительным и повторным проявлением ее (III).

Удовлетворительные результаты по нелинейным искажениям получены и в обычном процессе при печати

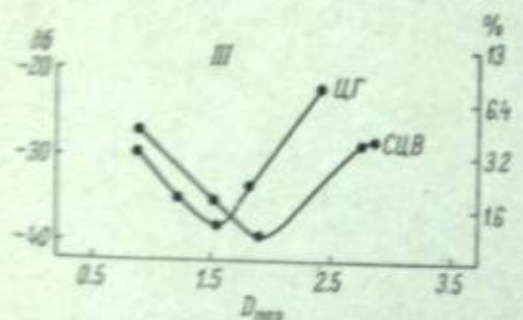


Рис. 6. Нелинейные искажения фонограмм, полученных в процессе III с предварительным и повторным проявлением при печати в одном верхнем слое пленки.

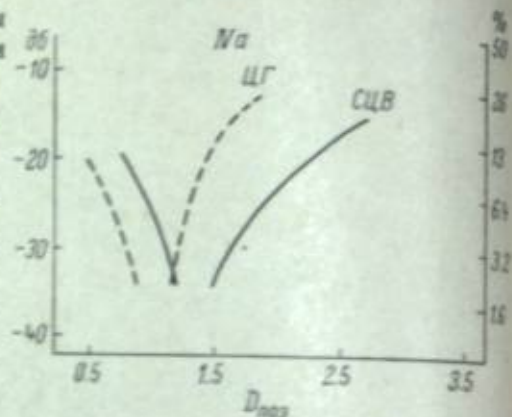


Рис. 7. Нелинейные искажения фонограмм, полученных в обычном процессе IVa (без предварительного черно-белого проявления) при печати в одном верхнем слое пленки.

фонограммы в одном верхнем слое (IVa). Однако область компенсационных плотностей по сравнению с процессами I—III существенно сужена.

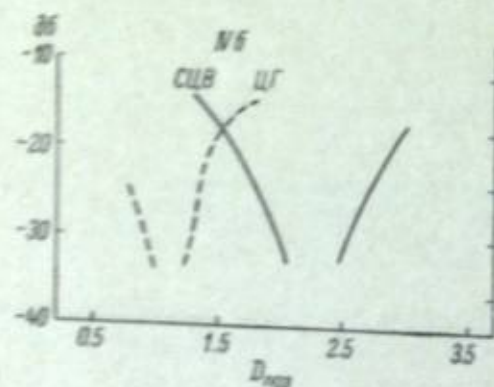


Рис. 8. Нелинейные искажения фонограмм, полученных в обычном процессе IVb (без предварительного черно-белого проявления) при печати в двух верхних слоях.

И, наконец, наибольшие нелинейные искажения и очень большое расхождение в компенсационных плотностях при фотоэлементах СЦВ и ЦГ наблюдаются для фонограмм, полученных в обычном процессе IVb.

Следует сделать общий вывод, что высокие фотоакустические характеристики фонограмм определяются высокой их резкостью, достигаемой печатью в одном верхнем слое, а также высоким содержанием в них серебра.

Приведенные результаты фотоакустических испытаний фонограмм согласуются с более ранними исследованиями [4—7].

В дальнейшем представляет интерес детально исследовать различные фонограммы, получаемые в производственных условиях, более точным и отвечающим условиям практического использования динамическим методом.

Выводы

1. Печать фонограммы в одном верхнем эмульсионном слое цветных позитивных кинопленок с обычным расположением слоев (как то пленок ЦП-8 и РС-7, ОРВО), до сих пор не применявшаяся в отечественной кинопромышленности, дает возможность в большой степени улучшить резкость,

а вместе с ней и фотоакустические характеристики фонограмм для фотоэлементов СЦВ и ЦГ по сравнению с существующими фонограммами.

2. Фонограммы, полученные при печати в одном верхнем слое и обработанные в процессах с предварительным черно-белым проявлением, имеют такие же показатели, как для черно-белых фонограмм, т. е. практически одинаковые для фотоэлементов СЦВ и ЦГ.

3. Печать фонограммы в одном верхнем слое при обработке ее в обычном процессе с применением для повторного проявления фенидонгидрохинонового проявителя, когда происходит заметное сближение эффективных плотностей при фотоэлементах СЦВ и ЦГ, дает возможность существенно улучшить фотоакустические характеристики получаемых фонограмм.

Авторы выражают благодарность К. А. Дергуновой и Г. М. Стафеевой за участие в проведении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. П. Стрельникова, Л. А. Козырева, Н. И. Кириллов, настоящий сборник, стр. 220.
- [2] В. Г. Комар, Техн. кино и телевид., 1962, 6, № 10, 1.
- [3] Л. П. Крылов, Техн. кино и телевид., 1965, 9, № 1, 36.
- [4] Н. И. Кириллов, Н. Е. Кириллова, В. Г. Богатенкова, Авт. свид. СССР 88420, 1950.
- [5] А. П. Стрельникова, С. С. Шушарин, Техн. кино и телевид., 1957, 1, № 2, 41.
- [6] А. П. Стрельникова, Н. И. Кириллов, Техн. кино и телевид., 1957, 1, № 5, 49.
- [7] I. Finkle, J. Steiffert, J. Soc. Mot. Pict. a. Telev. Eng., 1964, 73, 936.

М. Н. ГОРИНА, Г. Г. ЧУРИЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УНИФИКАЦИИ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЧЕРНО-БЕЛЫХ АЭРОФОТОПЛОНОК

В полевых аэрофотолабораториях одним из наиболее трудоемких процессов является химико-фотографическая обработка аэроплёнок. При этом из года в год повышаются требования к качеству аэро негативов как основному материалу, от которого зависит точность последующих фотограмметрических и стереофотограмметрических работ.

Однако существующий процесс обработки аэрофильмов в многочисленных аэрофотолабораториях, разбросанных по огромной территории нашей страны, приводит к получению разнородных материалов. Это обусловлено как значительными ошибками экспонирования, допущенными в процессе воздушного фотографирования, так и обилием применяемых рецептов и режимов обработки.

Перед Государственным научно-исследовательским институтом гражданской авиации стала задача исследовать возможность унификации процессов химико-фотографической обработки черно-белых аэроплёнок.

Положительному решению поставленной задачи способствовали успешные работы, проводимые в последние годы, по улучшению светораспределения в фокальной плоскости аэрофотоаппаратов, совершенствованию их конструкций, разработке новых объективов и экспонетрических устройств. Таким образом, создаются предпосылки для создания единого технологического процесса обработки негативного материала в полевых аэрофотолабораториях и получения стабильного качества проявленного изображения не только в пределах одного фильма, но и для серии фильмов, экспонированных в различных ландшафтных зонах.

Унифицированная обработка аэроплёнок предусматривает проявление до заданного, в соответствии с характером фотографируемого ландшафта, значения коэффициента контрастности γ .

Очевидно, что если требуемый режим обработки выдержан, то второй, не менее важный сенситометрический параметр — интегральная плотность аэро негатива $D_{\text{инт}}$ — будет зависеть в основном от точности экспонирования.

В ГосНИИГА были проведены лабораторные и летные исследования, целью которых было опробование проявителей и режимов проявления.

Оптимальные значения сенситометрических параметров для различных ландшафтных зон были установлены на основе анализа большого производственного и экспериментального негативного материала, полученного в Центральном научно-исследовательском институте геодезии, аэрофотосъёмки и картографии В. Я. Михайловым [1, 2] и Г. А. Истоминим [3].

Было установлено, что хорошие аэро негативы должны характеризоваться следующими показателями:

а) аэроплёнки для всех районов, кроме горного и степного, должны проявляться до значения коэффициента контрастности $\gamma=1.4 \pm 0.2$; для горного ландшафта — до $\gamma=1.0 \pm 0.2$; для степного — до $\gamma=1.6 \pm 0.2$;

б) интегральная плотность всех негативов $D_{\text{инт}}$ должна находиться в пределах 0.7—1.1.

Очевидно, что унифицированная обработка аэроплёнки будет возможна, если удастся обеспечить получение γ и $D_{\text{инт}}$ с отклонением ± 0.2 от их средних значений, приведенных выше. В связи с этим методикой проведения лабораторных и летных исследований предусматривалось определение точности поддержания при использовании различных проявителей, требуемых сенситометрических параметров как при кюветном проявлении пленки, так и при использовании перематывающих приборов типа АПП-85 (4). Был испытан ряд проявляющих растворов, рекомендованных Центральным научно-исследовательским институтом геодезии, аэрофотосъёмки и картографии, а также применяемых в различных аэрофотолабораториях. Рецептúra проявителей (в г/л) приводится в табл. 1.

Таблица 1

№ п. п.	Проявитель	Глицерин	Метол	Гидрохинон	Фенинон	Сульфат натрия	Сода безводная	Бура кристаллическая	Полонис-100	Калий бромистый	Бензотриазол	Смачиватель
1	Метолгидрохиноновый с содой (УП-2)	—	5	6	—	40	31	—	—	4	—	0.5
2	Метолгидрохиноновый с содой и бензотриазолом (АСП-4)	—	2	10	—	52	40	—	—	4	0.2	—
3	Метолгидрохиноновый с бурой (D-76)	—	2	5	—	100	—	2	—	—	—	—
4	Фенинонгидрохиноновый с бурой и бензотриазолом	—	—	5	0.25	90	—	5	—	—	0.2	—
5	Фенинонгидрохиноновый с бурой, полноксом и бензотриазолом	—	—	5	0.25	90	—	5	1	—	0.2	—
6	Фенинонгидрохиноновый с содой и бензотриазолом	—	—	6	0.25	25	30	—	—	1	0.2	—
7	Фенинонглициновый с содой и бензотриазолом	8	—	—	0.25	40	35	—	—	0.5	0.1	—

Перечисленными проявителями в обычных лабораторных условиях на приборе ФКЦ-12 при температуре раствора $+20^\circ\text{C}$ обработаны сенситограммы на следующих типах плёнок.

Панхром-10 $\gamma = 2.3, S_{0.83} = 1100$ ед. ГОСТа
 Изопанхром-15 $\gamma = 2.0, S_{0.83} = 1300$ " " "
 Изопанхром-20 $\gamma = 2.0, S_{0.83} = 700$ " " "

Результаты лабораторных исследований показали, что при кюветном проявлении колебания сенситометрических параметров находятся в пределах: коэффициента контрастности γ — от 3 до 9.5%, светочувствитель-

ности $S_{0,85}$ — от 10 до 20% (независимо от типа пленки). Эти колебания вполне допустимы для достижения стабильных результатов.

Однако при использовании для химико-фотографической обработки автоматического проявительного прибора АПП-85 подобных результатов получить не удалось. Сенситометрические исследования аэропленок Панхром-10 и Изопанхром-15, проявленных в этом приборе, позволяют сделать следующие выводы.

1. При обработке аэропленок в перематывающих приборах типа АПП-85 в исследуемых проявителях колебания сенситометрических показателей от среднего значения составляют у коэффициента контрастности $\gamma \pm 15\%$ и у светочувствительности $S_{0,85} \pm 30\%$.

2. Наиболее стабильные результаты получены в следующих проявляющих растворах:

а) в фенидонгидрохиноновом проявителе с содой, разбавленном водой 1 : 1, при проявлении до $\gamma=1.0$; при нормальной температуре проявителя (+20° С) время проявления в приборе АПП-85 60-метрового фильма составляет 14 мин. для первого и 17 мин. для второго фильма без введения подкрепляющего раствора;

б) в метолгидрохиноновом проявителе АСП-1 при проявлении до $\gamma=1.5$ при температуре раствора +19° С время проявления в приборе АПП-85 равно 12 мин. для первого и второго фильмов без введения подкрепляющего раствора.

Было установлено также, что для получения тех же значений коэффициента контрастности γ на пленках со сроком хранения больше одного года время проявления следует увеличивать на 25%.

Указанные проявители и режимы обработки в перематывающем приборе типа АПП-85 удовлетворяют требованиям, предъявляемым к унифицированной обработке, поскольку колебания сенситометрических параметров не превосходят указанных выше пределов.

Представляло интерес проверить выбранные проявители в рабочих условиях с тем, чтобы определить влияние возможных ошибок экспонирования на интегральную плотность аэронегативов. С этой целью было проведено воздушное фотографирование в различных ландшафтных зонах с высот от 500 до 5000 м аэрофотоаппаратами с фокусными расстояниями 70 и 200 мм.

Экспониметрическая задача решалась различными способами, а именно: а) с применением расчетного метода, б) с помощью электронного аэроэкспониметра АЭ-2 и в) с помощью автомата регулирования экспозиции АФА-ТЭС-7 (ЦНИИГАиК).

Всего было получено 56 полнокадровых аэрофильмов, из них 23 — в горной местности и 33 — на равнине и в степи. Обработка этих фильмов производилась выбранными проявителями и установленными режимами на приборах АПП-85, результаты их сенситометрической оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициент контрастности γ		Способ определения выдержки	Всего фильмов	$D_{\text{инт}}$				
				ниже 0.71	0.71—0.90	0.91—1.10	1.11—1.30	выше 1.30
в допуске	вне допуска	По формуле АЭ-2 АРЭ	9	2	2	1	2	2
47 фильмов	9 фильмов		19	1	2	5	6	5
			28	—	12	14	2	—

Результаты обработки 56 фильмов в выбранных для унифицированных процессов проявителях показывают, что в 47 фильмах отклонения от среднего значения γ не превышают допустимой величины 0.2 и только 9 фильмов находятся вне допуска. Наряду с этим следует считать, что правильное экспонирование аэрофильмов является одним из основных факторов дальнейшего повышения их фотографического качества и необходимым условием для унификации фотохимической обработки. Требуемую точность экспонирования аэрофильмов обеспечивает автоматическое устройство, регулирующее экспозицию в течение всего полета (АРЭ), и несколько меньшую — аэроэкспониметр АЭ-2. Совсем невозможно получить однородные по интегральной плотности аэронегативы, применяя выдержку, рассчитанную по формуле.

В заключение следует указать, что выполненная работа в целом привела к положительным результатам в разрешении поставленной задачи. Вместе с тем нельзя не иметь в виду, что объем аэронегативного материала, обрабатываемого в полевых фотолабораториях, постоянно увеличивается, поэтому вполне своевременной является постановка вопроса о применении проявочных машин с механизированной обработкой пленки, что должно еще в большей мере сказаться на повышении качества аэронегативов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Я. Михайлов, Усп. научн. фотогр., 1955, 4, 81.
- [2] В. Я. Михайлов, Усп. научн. фотогр., 1955, 4, 232.
- [3] Г. А. Истомин, Усп. научн. фотогр., 1955, 4, 23.
- [4] Н. П. Лаврова, В. Е. Александров, настоящий сборник, стр. 240.

Н. П. ЛАВРОВА, В. Е. АЛЕКСАНДРОВ

ПРОЯВИТЕЛЬНЫЙ ПРИБОР ПЕРЕМАТЫВАЮЩЕГО ТИПА ДЛЯ АЭРОФОТОПЛЕНОК

При выполнении воздушного фотографирования для различных отраслей народного хозяйства применяются как черно-белые, так и цветные аэрофотоматериалы. При этом цветные и спектрзональные аэрофото- пленки позволяют получить существенно большую, а в некоторых слу- чаях и совершенно новую информацию, сравнительно с черно-белыми, и находят в последнее время все возрастающее использование в комплек- сных работах по геологическому картированию, дешифрированию лесов, почв и многих других целей.

Качество получаемых аэро негативов зависит от ряда факторов, в том числе и от процесса химико-фотографической обработки пленки в приме- няемых для этого проявительных приборах спирального и перематываю- щего типов. Достоинствами данных приборов являются их портативность и простота эксплуатации. Однако при этом имеет место недостаточно равно- мерная обработка пленки, выражающаяся в различной степени ее про- явления в разных частях фильма, в залипаниях эмульсионного слоя, в повреждении пленки, понижении сенситометрических параметров и др.

Спиральные приборы, характеризующиеся лучшими условиями обра- ботки пленки, существенно уступают перематывающим приборам в ком- пактности, требуют значительно большего объема приготовляемых раство- ров и имеют ряд присущих этим приборам дефектов (разрывы, залипание пленки, краевой эффект проявления).

В Государственном научно-исследовательском институте граждан- ской авиации были проведены исследования по улучшению процесса обработки пленки в приборах перематывающего типа. Для этого пред- варительно определяли сенситометрические характеристики обработки аэрофильмов в широко используемых в практике аэрофотографии авто- матических перематывающих приборах АМПП-4м.

Использовались отечественные цветные и спектрзональные аэропленки ЦН-1 и СН-2м шириной 19 см, длиной до 60 м, обработка которых произ- водилась в соответствии с установленным для них технологическим регла- ментом. В обрабатываемые фильмы были впечатаны стандартные тесты аэроландшафта и периодически контрольные сенситограммы, экспониро- ванные по ГОСТу. Продолжительность одного цикла перематки фильма поддерживалась в соответствии с имеющимися рекомендациями для при- бора АМПП-4м, а именно составляла около 1 мин. Полученные сенсито- метрические данные испытаний, характеризующие обработку цветной и спектрзональной пленок, приводятся в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что при обработке цветных и спектро- зональных пленок в автоматическом перематывающем приборе АМПП-4 м

имеется существенная разница в сенситометрических параметрах на про- тяжении фильма: по коэффициенту контрастности γ не более 0,5, а по светочувствительности $S_{0,85}$ до 30—40%. К этому следует добавить, что появляется значительная «зестриность» (полосатость), которая особенно заметна на концах фильма, а также дефекты по краям фильма («веревочка»), возникающие от слияния эмульсионного слоя при погружении сухого фильма в первый раствор.

Опытным путем, на примере обработки как черно-белой, так и цвет- ной пленки на перематывающих приборах, установлено, что образование дефекта «веревочка» происходит во время первой перематки пленки, опущенной в раствор, за счет проникновения последнего между витков сухой пленки. Если первая перематка пленки производится на катушку,

Таблица 1

№ опыта	Пленка	Слой пленки	Части фильма								
			начало			середина			конец		
			γ	$S_{0,85}$	D_0	γ	$S_{0,85}$	D_0	γ	$S_{0,85}$	D_0
1	ЦН-1	Желтый	0.73	50	0.22	1.22	70	0.24	0.76	50	0.23
		Пурпурный	0.92	100	0.24	1.43	120	0.26	0.94	110	0.26
		Голубой	1.24	180	0.41	1.68	210	0.45	1.17	200	0.42
2	СН-2м	Пурпурный	1.40	100	0.38	1.92	130	0.40	1.41	110	0.39
		Голубой	1.95	220	0.25	2.56	300	0.23	1.88	220	0.24
3	СН-2м	Пурпурный	1.51	110	0.42	1.96	140	0.41	1.59	100	0.48
		Голубой	2.01	280	0.21	2.63	310	0.22	1.91	280	0.22

помещенную в растворе горизонтально, когда рулон сухой сматываемой пленки находится над раствором, то не образуется этого дефекта. Уста- новлено, что снижение скорости перематки пленки до 2—4 мин. без под- тормаживания подающей катушки дает более равномерную обработку, а также достигается электродвигателем значительно меньшей мощности. Кроме того, неплотная намотка дает контакт пленки с растворами на боль- шей площади.

Были составлены технические требования, которые легли в основу разработки нового проявительного перематывающего прибора для нужд гражданской авиации.

Основными требованиями явились следующие:

- 1) скорость перематки 60-метрового фильма — 2 мин.;
- 2) отсутствие подтормаживания сматывающей катушки;
- 3) конструкция прибора должна обеспечивать размотку пленки при горизонтальном расположении катушек;
- 4) минимальный вес прибора, бесшумность работы механизма;
- 5) использование в приборе электрического тока безопасного напря- жения.

Проявительный прибор был сконструирован и изготовлен, получив наименование АПП-85.

Сравнительные сенситометрические характеристики обработки цвет- ной и спектрзональной пленок прибором АПП-85 приведены в табл. 2.

Полученные сенситометрические характеристики указывают на более равномерную обработку пленки в новом перематывающем приборе АПП-85. Расхождение коэффициентов контрастности, светочувствительности в раз-

Таблица 2

№ опыта	Пленка	Слой пленки	Части фильма								
			начало			середина			конец		
			γ	$S_{\text{ср}}$	D_s	γ	$S_{\text{ср}}$	D_s	γ	$S_{\text{ср}}$	D_s
4	ЦН-1	Желтый	0.60	70	0.20	0.60	70	0.22	0.60	70	0.20
		Пурпурный	0.65	80	0.22	0.70	80	0.22	0.60	75	0.20
		Голубой	0.80	120	0.38	0.85	130	0.40	0.80	120	0.40
5	СН-2м	Пурпурный	1.15	55	0.30	1.22	65	0.30	1.20	55	0.38
		Голубой	0.05	45	0.18	1.22	50	0.20	1.15	50	0.18

ных частях фильма уменьшилось до допустимых величин. Устранен дефект слипания пленки («веревочка»).

Новый прибор имеет значительно лучшие эксплуатационные качества, характеризуется простотой конструкции, малым весом, безопасностью работы обслуживающего персонала. В нем уменьшен шум при работе, устранены обрывы пленки, имеется возможность быстрого перехода на ручную перемотку при отказе механизма или отключении электроэнергии, созданы лучшие условия для осуществления визуального контроля проявления.

В настоящее время в полевых подразделениях воздушных съемок Министерства гражданской авиации основные работы по химикофотографической обработке черно-белых и цветных аэрофотопленок выполняются в новых проявительных приборах АПП-85, что позволило существенно улучшить качество получаемых аэрофильмов.

И. Б. БЛЮМБЕРГ, Р. В. ДИМИТРОВ

КИНЕТИКА СКОРОСТНОЙ ОБРАБОТКИ ФОТОКИНОМАТЕРИАЛОВ. I

Теория вопроса

Кинетика обработки фотоматериалов определяется совокупностью многих процессов. В случае проявления к ним относятся набухание слоя, диффузия в него компонентов проявителя, адсорбция некоторых из них на решетке галогенидов серебра, индукция проявления, восстановление серебра в твердой фазе и растворе, вторичные химические реакции.

Каждый из этих процессов сложен сам по себе. Однако большинство из них достаточно полно описаны и мы будем называть их элементарными.

При обычной обработке слоев толщиной 15—30 мк проявление или фиксирование требуют времени, исчисляемого минутами. В таких условиях набухание, достаточное для того, чтобы могла протекать диффузия компонентов раствора в слой, достигается за несколько секунд. Диффузия их в глубину слоя при отсутствии связывания слоем протекает за 2—4 сек. При наличии связывания и малой фотографической емкости слоя диффузия может потребовать времени, исчисляемого минутами и даже десятками минут. Оно тем больше, чем больше связывание, толще слой и ниже концентрация растворенного вещества. Адсорбция занимает доли секунды, индукционный период проявления — 10—30 сек. и протекание химических реакций — 10—40 сек. Вторичные реакции протекают в растворе практически мгновенно.

В таких условиях самыми длительными процессами являются диффузия и химические реакции, к которым обычно присоединяется и индукция. Набухание и адсорбция протекают настолько быстрее, что не способны влиять на кинетику суммарного процесса. Поэтому она рассматривается как диффузионная, химическая или смешанная.

При скоростной обработке суммарный процесс (например, проявление) завершается за 0.5—2.0 сек. При этом химические реакции ускоряются в тысячи раз за счет повышения температуры, рН и концентраций реагирующих веществ. Диффузия ускоряется в сотни раз за счет увеличения градиента концентрации диффундирующих веществ, температуры и уменьшения толщины слоя. Набухание ускоряется, несмотря на увеличение солевой концентрации, в десятки раз из-за повышения температуры, рН и уменьшения толщины слоя. Адсорбция, по-видимому, замедляется из-за повышения температуры. Индукционный период сокращается в сотни раз.

В этих новых условиях самыми медленными элементарными процессами являются набухание, диффузия и иногда адсорбция, что было показано в статье [1]. Приведенная там продолжительность элементарных процессов характерна только для условий данного опыта. Так, например, понижение температуры на 20° С приведет к замедлению химических реак-

ций приблизительно в 5—6 раз, диффузии — в 2.0—2.5 раза, набухания — в 2.5—3.0 раза и ускорит адсорбцию. Понижение рН на единицу замедлит реакцию восстановления в 3—8 раз и набухание приблизительно в 1.1 раза и слабо повлияет на скорости диффузии и адсорбции.

Из изложенного вытекает, что кинетика скоростной обработки фотографических слоев весьма сложна. Она может изменяться при изменении условий обработки, свойств фотографического слоя (толщины, количества галлоидного серебра) или экспозиции [2]. Поэтому суждение о протекании того или иного элементарного процесса по изменению суммарного процесса правомерно только, если кинетика последнего определяется этим элементарным.

Решение вопроса, по какой кинетике идет данный процесс, часто бывает затруднительным. Прямые измерения скоростей элементарных процессов не всегда возможны. Приходится судить о кинетике того или иного процесса по косвенным признакам. К их числу относятся температурные (K_T) и гидромеханические (K_G) зависимости (табл. 1). Известно, например, что температурный коэффициент многих химических реакций больше, чем K_T диффузии, который в свою очередь больше K_T адсорбции. Известно также, что процессы, идущие по диффузионной кинетике, сильно ускоряются перемешиванием, а по химической — ею совсем не ускоряются. Измерив значения коэффициентов для суммарного процесса, можно судить, какой из элементарных процессов является определяющим.

Таблица 1

Кинетика	Характерное значение	
	K_T	K_G
Химическая . . .	2.0—4.0	1.0
Диффузионная	1.4—1.6	$\ll 1.0$
Адсорбционная	$\ll 1.0$	1.0
Хемисорбционная	1.0—1000	1.0
Набухания . . .	1.2—1.6	1.0

В большинстве случаев подобные измерения не дают четкого ответа. Отчасти это обусловлено тем, что скорости сложных суммарных процессов определяются не каким-либо одним элементарным процессом, а несколькими и также близостью значений коэффициентов, отвечающих различной кинетике.

Обычная фотографическая методика непригодна для исследования скоростных процессов, так как с ее помощью регистрируются результаты нескольких процессов, например проявления, промывания, сушки. Все они влияют на конечный результат. Кроме того, при коротких временах протекания каждого из процессов невозможна регистрация времени, используемого для их проведения. Так, например, перенос фотографического слоя из проявителя в останавливающую ванну занимает подчас больше времени, чем пребывание в проявителе. Во время переноса проявление продолжается в неопределенных условиях.

Все это заставило нас использовать новые методы исследования. Метод наблюдения за изменением плотности почернения в процессе идущего проявления был предложен в нашей работе [3]. Регистрация значений плотности во времени велась с помощью кинесъемочной камеры. В дальнейшем эта камера была заменена фотоэлектрическим фотометром специальной конструкции, в котором изменение плотности почернения во времени можно было наблюдать на экране осциллографа [4].

Исследование суммарной ошибки метода (ошибок проявления и измерения) привело к результатам табл. 2. Метод оценки влияния разрушения пограничного слоя жидкости на скорость процесса был нами уже описан [5].

Выше было указано на трудность суждения о течении того или иного элементарного процесса по наблюдениям над суммарным процессом, если кинетика последнего не определена. Также трудно и обратное, т. е. суждение о кинетике суммарного процесса при недостаточном знании кинетики элементарных процессов. Последнее важно при разработке скоростных процессов. В работе лаборатории ЛИКИ встретились несколько примеров такого рода. Опишем некоторые из них.

1. Нужно было определить кинетику процесса растворения бромистого серебра. В условиях фиксирования слоя K_T был близок к 1.5 [6] и уменьшался с ростом температуры. Можно было предположить, что такая величина обусловлена диффузионным характером кинетики, и если исключить диффузию, то величина K_T растворения бромистого серебра будет больше 2.0. Эксперименты показали, что без диффузии K_T при 20—30°C оказался равным 0.9 вместо 1.5 и, по-видимому, возрастал с повышением температуры. Это означает, что кинетика растворения в отсутствие диффузии безусловно не является химической, но может быть близкой к адсорбционной, переходящей в хемисорбционную.

2. Возникла необходимость использовать вязкие фиксажи. Если бы кинетика фиксирования была диффузионной, то, согласно формуле Эйриштейна, следовало ждать замедления процесса, равного возрастанию вязкости. Однако, так как в использованных нами условиях кинетика фиксирования была адсорбционной, то возрастание вязкости более чем в сто раз привело к замедлению фиксирования всего в 1.3 раза [6].

3. Имелись основания полагать, что индукционный период проявления является четко выраженным химическим процессом. Это означает, что его температурный коэффициент должен быть больше 2.0. По предварительным экспериментам, определение величины K_T индукционного периода при скоростном проявлении дало значения, близкие к 1.1—1.2, т. е. характерные для смешанной адсорбционно-диффузионной кинетики. Эти результаты подтверждают одну из существующих точек зрения, согласно которой первой стадией проявления является адсорбция проявляющего вещества на галлоидном серебре.

Наши эксперименты позволяют предполагать, что процесс восстановления серебра при скоростном проявлении не идет по химической кинетике. При восстановлении в твердой фазе кинетика будет управляться адсорбцией и, возможно, диффузией. При восстановлении в растворе восстановлению предшествует растворение, которое идет по адсорбционно-диффузионной кинетике. В обоих случаях по чисто химической кинетике могли бы идти только побочные реакции. Так как химическая стадия проявления является совокупностью последовательных реакций, то побочные реакции могут влиять на ход восстановления серебра. Однако на практике их влияние является определяющим лишь при специальных условиях проявления.

4. В условиях реального фотографического процесса всегда приходится иметь дело со статистическим результатом. По различным причинам в один и тот же момент времени одни кристаллы галлоидного серебра уже растворились или превратились в металлическое серебро, другие восстанавливаются, а в третьих процесс еще не начался. Это обстоятельство играет

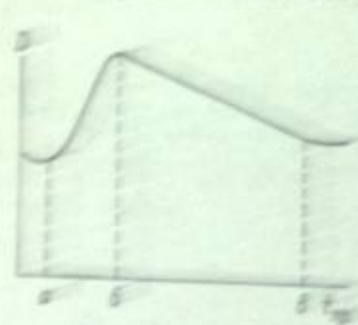
Таблица 2

Суммарные ошибки разработанного метода при измерении различных плотностей почернений

Плотность почернения D	Суммарная ошибка ΔD
0.8—1.8	0.005
1.8—3.0	0.014—0.035
4.0—8.0	0.02—0.30

важную роль при оценке кинетики процесса. Оно ясно сказывается при изучении быстрого однофазного процесса, где проявление и фиксирование идут одновременно. Такой процесс выгодно вести в условиях, когда проявление намного опережает фиксирование. Кривая $D(t_{\text{пр}})$, снятая для подобного случая на приборе, описанном в [4], выглядит так, как это показано на рисунке. Из него следует, что фиксирование намного отстает от проявления.

Однако, если наблюдение вести не за реальным слоем с 15—20 крупными зернами, а за однофазным слоем, то картина оказывается обратной: теперь уже фиксирование намного опережает проявление. В момент, когда на некоторых кристаллах начинает наблюдаться проявление, около 50% кристаллов уже полностью растворилось, а остальные существенно уменьшились. Это расхождение объясняется тем, что комплекс-



$D(t_{\text{пр}})$ при однофазной обработке.

образователь интенсивно связывается с поверхностью и его проникновение в глубь слоя протекает медленно [2]. Компоненты проявителя за завершения индукционного периода слоя связываются мало. После окончания индукционного периода начинается интенсивное связывание компонентов проявителя, которое замедляет их проникновение в слой. Однако оно гораздо меньше, чем замедление проникновения растворителя, так как фотографическая емкость слоя по компонентам проявителя гораздо больше, чем по растворителю [2]. Поэтому в многофазном слое связывание проявителя слоем относительно слабее препятствует проявлению быстро рас-

пространяться от поверхности в глубину. Растворитель же сильно задерживается зернами кристаллов и в глубь слоя попадает со значительным опозданием. Кроме того, в однофазном слое растворение галоидного серебра начинается практически мгновенно, а проявление — только по истечении индукционного периода.

Развитие выше изложенных идей в основу ряда приемов скоростной обработки. Приведем ряд примеров.

1. Исключение относительно длительных стадий набухания и диффузии компонентов раствора в слой путем его пропитки до экспозиции проявителем. Этот прием описан в литературе и использован. Он позволяет сократить продолжительность проявления до 0,5 сек. Качество изображения, полученного этим приемом, не исследовалось. Можно предположить, что резкость, разрешение и зернистость не будут отличаться от качества, полученного обычным путем. Тонкопроизведение будет лучшим, а визуальное — помешательной.

2. Использование для получения изображения только ближней к раствору части мультислойного слоя. Этот прием позволяет получать изображения в слое толщиной 0,5—1,0 мкм в результате проявления в 15—30 раз более быстрого, чем при проявлении всего слоя. Изображения будут иметь высокую плотность и контраст, малое количество полутонов, но высокую четкость. Такой же результат мог бы быть получен на фотоматериалах с толщиной мультислойного слоя 0,5—1,0 мкм. Однако изготовление таких фотоматериалов весьма сложно.

3. Правильный выбор кинетики проявления и фиксирования позволяет создать быстро работающие фиксирующие проявители. Последние позволяют обрабатывать тонкослойные, хорошо задубленные негативные фотоматериалы за 3,5—15 сек. Получаются изображения хорошего качества, с малой зернистостью, хорошей передачей тонов и четкостью.

Потеря чувствительности невелика или отсутствует. Растворы пригодны для обработки полутоновых и штриховых изображений, обладают удивительной сохраняемостью и медленно источаются. В литре раствора можно обработать до 80 м 35-миллиметровой пленки с полутоновым или до 120 м со штриховым изображением.

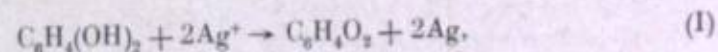
4. Медленное проникновение в фотографический слой растворителя, обусловленное его связыванием и малой емкостью слоя, приводит к тому, что процесс фиксирования идет медленно. Айвс и Кунц предложили метод фиксирования раствором роданида аммония с концентрацией, приблизительно равной 13 M, при +60° С. Этот метод позволяет завершить осветление за 1,0—1,5 сек. и обходиться без последующих промывания и сушки. Исключение последних двух процессов достигается тем, что при понижении температуры слоя, удаленного из раствора, роданид кристаллизуется и связывает воду.

Изображения, полученные этим способом, характеризуются существенно пониженным разрешением и резкостью вследствие механического разрушения границ изображения кристаллами роданистого аммония и комплексных солей. Сохраняемость изображений очень мала и измеряется 12—48 час. Ухудшение фотографических свойств и снижение сохраняемости обусловлены наличием в слое большого количества свободного роданида, образующего кристаллы и взаимодействующего с металлическим серебром. Этот способ серьезно улучшен путем увеличения массоемкости [7] фотографического слоя по роданиду. В фиксаж вводится вещество, связывающее роданид обратимо и в больших количествах. В процессе фиксирования оно проникает в слой и по мере охлаждения связывает роданид. Фиксирование такими фиксажами завершается за 0,5—1,0 сек. После этого вязкий раствор удаляется с поверхности слоя протиранием его тампоном, смоченным спиртом, в течение 0,5 сек.

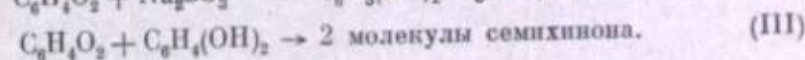
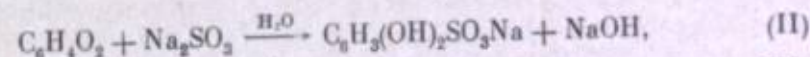
Изображение имеет резкость, разрешение и зернистость, близкие к полученным при обработке по ГОСТу, сохраняемость его измеряется 6—12 месяцами [8].

5. Выбор благоприятных условий проявления негативной пленки и подходящего состава проявителя позволяет завершить этот процесс менее чем за 1 сек. Используя после проявления останавливающую ванну в течение 0,5—1,0 сек. и описанный выше метод фиксирования, можно завершать процесс обработки хорошо задубленных негативных тонкослойных пленок за 2—3 сек. Этот процесс дает возможность получать негативы достаточно высокого качества для многих целей.

6. Кинетические особенности процесса быстрого проявления позволяют получать высокий контраст на обычных материалах. Этот метод основан на известной способности семихинона восстанавливать неэкспонированное галоидное серебро. Если использовать проявитель с одним проявляющим веществом — гидрохиноном, то он, окисляясь, будет давать сначала семихинон, а затем хинон. Суммарно эти реакции можно написать так:



возникший хинон может реагировать, согласно реакциям



Если возникающий хинон свяжется сульфитом, то будет иметь место обычное проявление. Если пойдет реакция (III) и ее выход значителен,

И. Б. БЛЮМБЕРГ, Р. В. ДИМИТРОВ

КИНЕТИКА СКОРОСТНОЙ ОБРАБОТКИ ФОТОКИНОМАТЕРИАЛОВ. II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

В последние годы в мировой практике обработки кинофотоматериалов большое внимание уделяется вопросам ускорения технологического цикла процесса получения готового к использованию изображения. Однако значительная часть опубликованных материалов носит либо рецептурный характер, либо посвящена описанию устройств, в которых осуществляется скоростная обработка.

В статье [1] были опубликованы теоретические обоснования кинетики скоростной обработки, после чего были начаты работы по созданию рецептов растворов и режимов такой обработки, а также по экспериментальной проверке и развитию этих теоретических положений.

Одной из особенностей изучения быстрого проявления или фиксирования является трудность правильной интерпретации экспериментальных данных, полученных обычными методами. Высокая забуференность скоростных проявителей по щелочи при использовании проявляющих веществ, работающих даже при относительно низких значениях pH, делает время остановки процесса в стоп-ванне соизмеримым со временем проявления. Химическое разрушение фиксирующих агентов в эмульсионном слое также занимает относительно большое время, а продукты разложения некоторых комплексообразователей не позволяют с достаточной точностью определить скорость осветления слоя.

Методика исследования

Были созданы установки, позволяющие проводить измерение плотности фотографического слоя непосредственно в процессе его химико-фотографической обработки. Одна из этих установок была уже описана [2]. В ней использовались скоростная кинокамера и специальные тесты для перехода от плотностей почернения пленки, на которую снимается процесс скоростной обработки, к плотностям обрабатываемого фотоматериала.

Блок-схема второй установки показана на рис. 1. Электрическая часть этой схемы предложена Ю. Д. Смоляничковым.

В качестве источника света нами был применен осветитель ОИ-19 с конденсором, ирисовой диафрагмой и точечной лампой накаливания (20 вт, 8 в). Для устранения коротковолнового излучения, экспонирующего исследуемый материал, питание осуществлялось от стабилизированного источника напряжением в 4,5 в, а на осветитель был одет инфракрасный светофильтр, поглощающий излучение короче 800 нм. Непрерывный

световой поток модулировался с частотой прерывания около 800 гц с помощью вращающегося диска с отверстиями; это позволяло производить измерения по крайней мере с интервалом в 0.02 сек. После обтюратора световой пучок поворачивался на 90° и направлялся на вертикально рас-

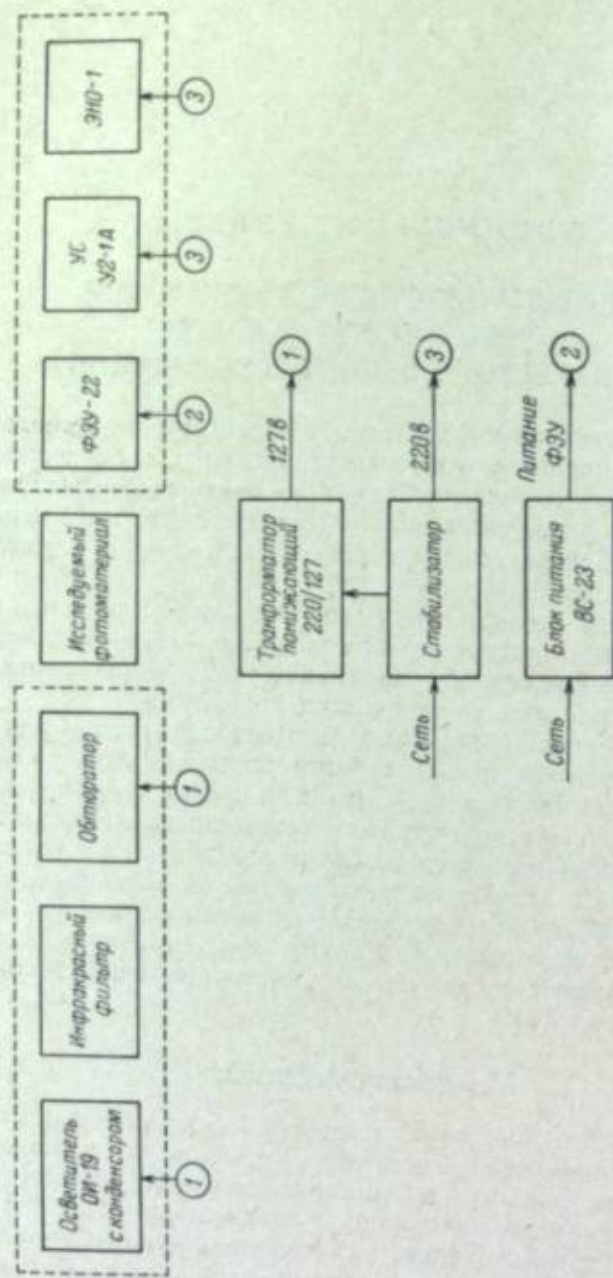


Рис. 1. Блок-схема установки для исследования кинетики скоростной обработки.

положенную кювету. В кювету помещали исследуемый раствор, и с помощью специального держателя погружали фотоматериал.

Световой импульс после прохождения через обрабатываемый материал с помощью зеркального светопровода направлялся на фотокатод кислородно-серебряно-цезиевого 13-каскадного фотоумножителя ФЭУ-22, область чувствительности которого расположена в пределах 400—1000 нм, а максимум чувствительности лежит при 800—1000 нм.



Рис. 2. Осциллограмма процесса проявления.

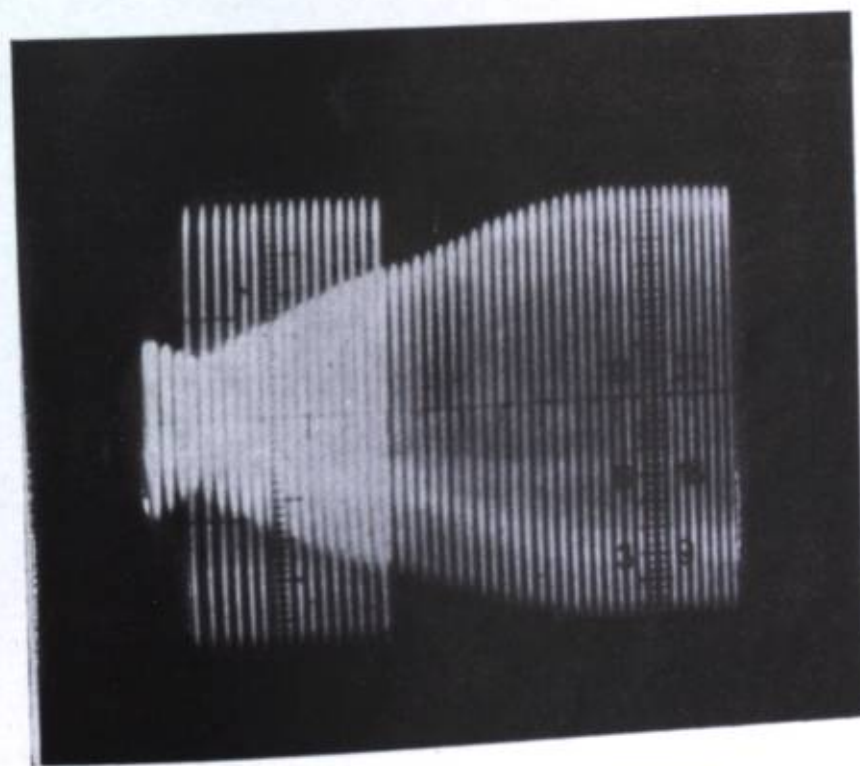


Рис. 3. Осциллограмма процесса фиксации.

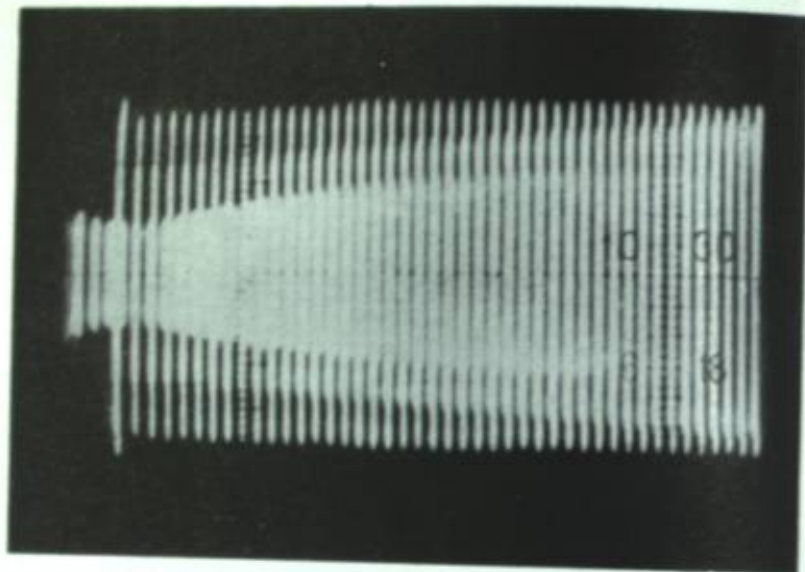


Рис. 4. Осциллограмма длительного процесса.

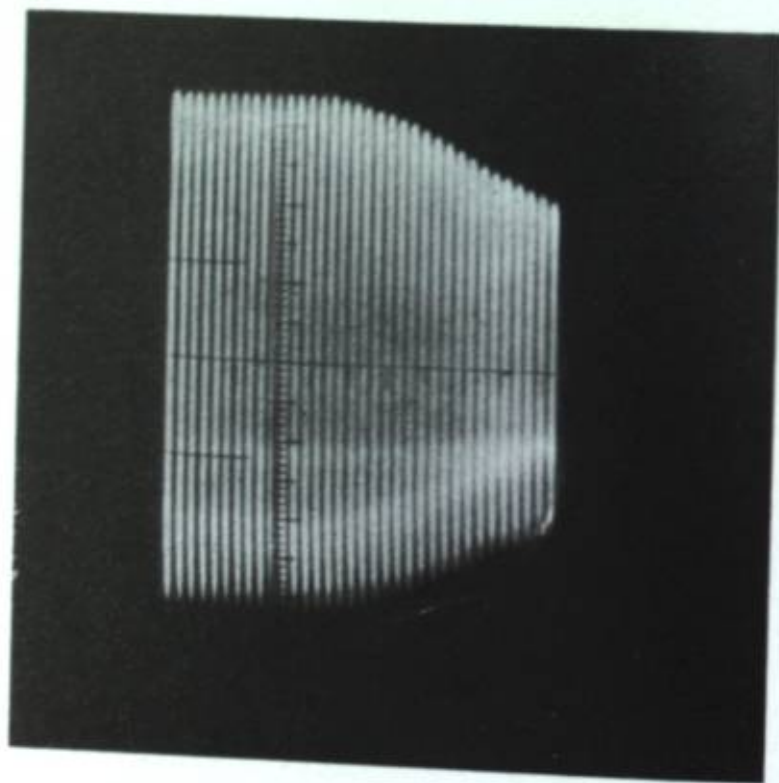


Рис. 5. Осциллограмма индукционного периода.

После фотоумножителя электрический импульс поступал на трехкаскадный усилитель, предназначенный для усиления и измерения электрических сигналов звуковой частоты. Усиленный сигнал подавался на вход электроннолучевого осциллографа ЭНО-1. Длина вертикальной развертки поступившего на осциллограф импульса пропорциональна прошедшему через фотографический материал световому импульсу.

Горизонтальная развертка осциллографа запускалась от синхроконтакта, замыкающего цепь в 6 в при опускании держателя с пленкой в кювету с исследуемым раствором.

С экрана осциллографа фотоаппаратом «Зенит» проводили съемку развертки. Затвор открывался за несколько секунд до опускания пленки в раствор и закрывался после окончания процесса обработки. При длительности калибровочных меток 0.2 сек. время одного цикла развертки составляло около 10 сек., а при длительности 0.02 сек. — около 1 сек. На одном кадре легко расшифровываются 3—4 цикла. Наименьшая длительность процессов, которые можно изучать с помощью подобной установки, составляет несколько микросекунд.

На рис. 2—5 приведены записи различных процессов обработки, полученных на этой установке. На рис. 2 показан процесс проявления.

По мере возрастания плотности обрабатываемого фотографического материала ослабляется проходящий через него свет и соответственно уменьшается длина вертикальной развертки электрического импульса, поступающего на осциллограф. Когда вертикальная развертка становилась достаточно малой, переключением декадного attenuатора на усилителе ее увеличивали в 10 раз. За окончание процесса принимался момент, с которого длина вертикальной развертки становилась постоянной. На рис. 3 показан быстрый процесс фиксирования, а на рис. 4 — несколько циклов развертки при более длительном процессе. На рис. 5 приведена запись индукционного периода проявления, за который принималось время, в течение которого начальная длина вертикальной развертки не изменялась.

Так как светопровод был отделен от обрабатываемого фотографического материала стенкой кюветы, невозможно было измерять диффузные плотности; измерение же регулярных плотностей значительно усложнило бы установку. Мы определяли некоторую эффективную плотность и затем с помощью калибровочных кривых переходили к регулярным или диффузным плотностям. Для построения калибровочных кривых изготовляли почернения на той же пленке, что и испытуемая. Уголок пленки фиксировали и по нему определяли регулярную или диффузную плотность по серебру. Затем неотфиксированный конец пленки погружали в кювету с чистой или подкрашенной до плотности обрабатываемого раствора водой и, после того как пленка набухла, определяли длину вертикальной развертки. Калибровочную кривую строили в координатах плотность

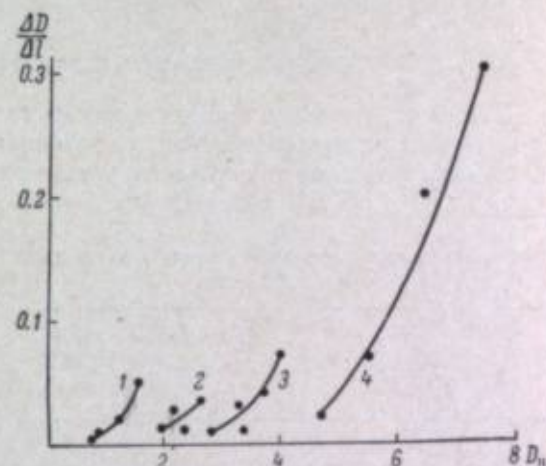


Рис. 6. Кривые, характеризующие чувствительность установки.

по серебру—длина вертикальной развертки. Аналогичную калибровочную кривую строили для фиксирования.

За меру чувствительности установки мы приняли $\frac{\Delta D}{\Delta l}$, где ΔD —различие в плотности тестов, а Δl —различие в длине вертикальной развертки. Минимально различимым было принято различие в длине в 1 мм на экране осциллографа.

На рис. 6 показаны кривые, характеризующие чувствительность установки при напряжении на фотоумножителе 1170 в. Кривая 1—ослабление сигнала после фотоумножителя декадным attenuатором в 600 раз, кривая 2—в 63 раза, кривая 3—в 7.6 раза, кривая 4—сигнал без ослабления. Из этих данных видно, что чувствительность установки достаточно высокая.

Экспериментальная часть

Кинетику сложного процесса, каким является обработка фотографических слоев, определяет наиболее медленная его стадия. В работе [3] мы исследовали продолжительность различных стадий проявления пленок Изопанхром 17-Т и Дубль-негатив А в высококонцентрированном щелочном фенидонгидрохиновом проявителе при +60° С.

Продолжительность отдельных стадий проявления при +60° С, сек.

Стадия	Дубль-негатив А, $D = 1.15$, $l = 5.7$ мм	Изопанхром 17-Т, $D = 2.5$, $l = 5.7$ мм
Набухание	1.64	2.02
Диффузия ионизированных проявляющих веществ	0.66	0.87
Диффузия неионизированных проявляющих веществ	—	0.40
Диффузия щелочи и сульфита	0.18	0.27
Химическая реакция и диффузия в элементарном объеме	0.20	0.16
Индукционный период	0.03	0.02
Проникновение фронта температуры +60° С в сухой пленке	0.27	0.30
Проникновение фронта температуры +60° С в набухшей пленке	0.30	0.31

Различие во времени диффузии проявляющих веществ, щелочи и воды вызвано различным их связыванием. Определение продолжительности проникновения фенидона, метола и гидрохинона показало, что различие между ними не превышает 0.1 сек. Из этих данных следует, что при применении высокоактивных и высококонцентрированных проявителей наиболее медленной стадией проявления является набухание слоя, затем следует диффузия проявляющих веществ и щелочи и перемещение фронта температуры; химическая реакция восстановления галогенного серебра идет еще быстрее, и, наконец, очень мал индукционный период.

С помощью установки, описанной в статье [4], нами определялись гидромеханические коэффициенты скорости проявления. Как и следовало

проявителе при +60° С.

В работе [1] было показано, что если индукционный период значительно меньше продолжительности других стадий процесса проявления, то прирост плотности почернения обуславливается увеличением толщины полностью проявленной части слоя эмульсии. Следовательно, определяя плотность при каком-либо времени проявления, мы оцениваем глубину проникновения того или иного вещества в слой. Глубина при этом будет равна $\frac{l}{D_{\text{мале}} \cdot D_T}$, где l —толщина всего эмульсионного слоя. В таблице приведены продолжительности отдельных стадий проявления вышеуказанных пленок.

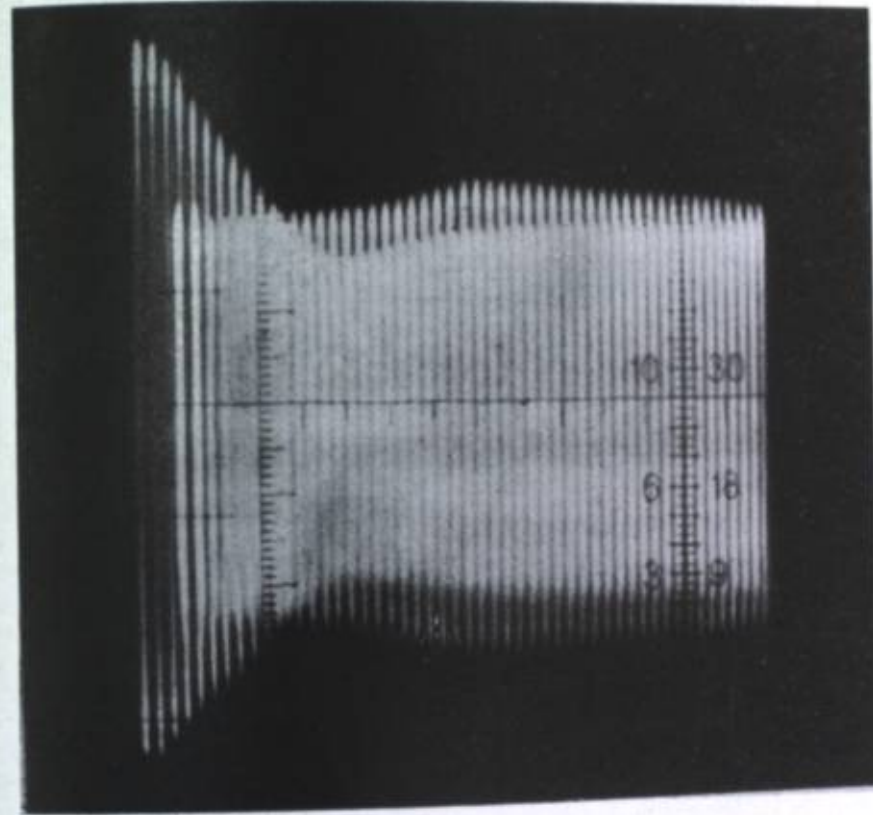


Рис. 8. Осциллограмма однованного процесса.

ожидать, разрушение пограничного слоя не привело к ускорению проявления неразмоченной предварительно пленки. При проявлении, осуществляемом с разрушением пограничного слоя предварительно набухшей в воде пленки, когда скорость процесса контролируется диффузией проявляющих веществ в слой, скорость обработки возросла на 30%. Разбавление проявителя вдвое, т. е. уменьшение градиента концентрации в два раза и соответственное замедление диффузии, также не вызвало замедления проявления неразмоченной пленки. Лишь при разбавлении в 4 и 8 раз диффузия начала играть определяющую роль и процесс проявления замедлился. Гидромеханический коэффициент при разбавлении проявителя в 8 раз увеличился до 1.3, что подтвердило смещение кинетики в диффузионную область. При проявлении набухшей в воде пленки, идущем по диффузионной кинетике, уже небольшое разбавление проявителя замедляет процесс проявления.

Нами определялись температурные коэффициенты проявления для различных его моментов и, следовательно, для различных значений плотности почернения по формуле

$$K_T = \frac{t_{T(D)} - t_{T(t)}}{t_{T+10(D)} - t_{T+10(t)}}$$

где $t_{T(D)}$ и $t_{T+10(D)}$ — время, необходимое для достижения плотности D при температурах T и $T + 10$, а $t_{T(t)}$ и $t_{T+10(t)}$ — период индукции при тех же температурах.

При проявлении пленки без предварительного размачивания ее в воде, когда кинетика определяется набуханием, K_T оказался близким к 1.6, а при проявлении набухшей в воде пленки, когда кинетика определяется диффузией проявляющих веществ в слой, — 1.35—1.40. При пропитывании пленки до экспонирования фенидогидрохиноновым проявителем K_T не превышал 1.9. Лишь в случае пропитывания гидрохиноновым проявителем K_T достигал значений 2.2—2.6, что свидетельствует о приближении хода процесса к химической кинетике.

На этих же установках исследовалась кинетика скоростного фиксирования различными роданистыми солями. На рис. 7 приведена кривая, точки которой отвечают условиям, когда скорость осветления одна и та же для сухого и предварительно набухшего слоев. Зона, расположенная правее кривой, соответствует предварительно набухшим пленкам, а расположенная левее — пленкам без предварительного набухания.

Нами определялись гидромеханические и температурные коэффициенты при соотношениях T и $C_{\text{мескс}}$, находящихся по обе стороны разграничительной кривой рис. 7. Правее кривой гидромеханический коэффициент не превышал 1.1. Увеличение концентрации растворителя при низких температурах почти не приводит к ускорению осветления.

Увеличение вязкости раствора инертными наполнителями в 100 и более раз лишь незначительно замедляет фиксирование. Температурный коэффициент близок к 1.6. Все это подтверждает, что в таких условиях кинетика процесса определяется в основном набуханием.

Левее кривой гидромеханический коэффициент достигает значений 2.4—2.6. Увеличение вязкости замедляет процесс в 5 раз и более, темпера-

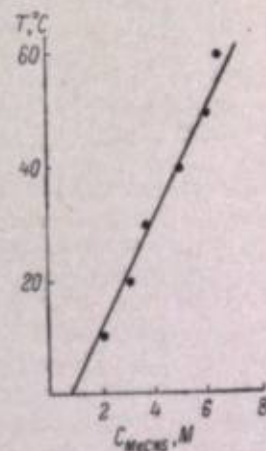


Рис. 7. Кривая равных скоростей осветления сухого и набухшего слоев.

турный коэффициент составляет около 1.4. Естественно предположить в этих условиях преобладание диффузионной кинетики.

При исследовании кинетики скоростной однованной обработки мы столкнулись с большими трудностями. При больших экспозициях, когда проявление по скорости значительно преобладает над фиксированием, осциллографическая запись процесса аналогична обычному проявлению. При малых же экспозициях осциллограмма приобретает вид, показанный на рис. 8. Нам не удалось количественно расшифровать подобные кривые. Из большей части полученных данных можно пока сделать лишь качественные выводы. Так, при исследовании скоростных однованных растворов, разработанных в ДИКИ, было замечено, что с уменьшением экспозиции время достижения D_{max} увеличивается, хотя не было замечено значительного увеличения индукционного периода.

При диффузионной кинетике не должно было бы расти время достижения D_{max} . По-видимому, в этих условиях большую роль играет химическая реакция восстановления галогенного серебра. Время достижения D_{max} при больших экспозициях в однованном процессе меньше, чем при обработке в таком же растворе, не содержащем комплексобразователя. При меньших экспозициях происходит обратное. Это видно на рис. 9 и 10, где кривые 1 характеризуют функцию $D(t_{exp})$ в случае однованного раствора, а кривые 2 — ту же функцию в случае раствора без комплексобразователя. При малых экспозициях нам не удалось построить кривые $D(t_{exp})$ по светометрическим испытаниям пленочки, так это различие еще больше увеличивается. Увеличение малых экспозиций, по-видимому, связано с кинетикой проявления, играющей большую роль в однованных процессах. Большая скорость фиксирования при исследовании проявителем подтверждается тем, что после обработки даже небольшого количества пленки в однованном растворе через 15—20 секунд глянца металлического серебра.

Выше было показано, что при концентрации растворителя 1—2 моля и повышенной температуре кинетика осветления заданной диффузионной. Это подтверждается и при однованной обработке. Гидрохлоридный

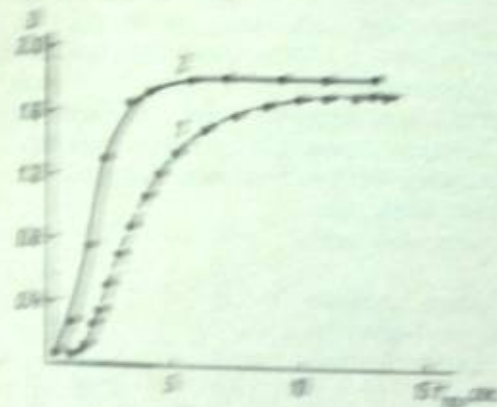


Рис. 9. $D(t_{exp})$ в скоростных однованном и обычном проявителях. 1 — скоростное проявление; 2 — обычное проявление.

При диффузионной кинетике не должно было бы расти время достижения D_{max} . По-видимому, в этих условиях большую роль играет химическая реакция восстановления галогенного серебра. Время достижения D_{max} при больших экспозициях в однованном процессе меньше, чем при обработке в таком же растворе, не содержащем комплексобразователя. При меньших экспозициях происходит обратное. Это видно на рис. 9 и 10, где кривые 1 характеризуют функцию $D(t_{exp})$ в случае однованного раствора, а кривые 2 — ту же функцию в случае раствора без комплексобразователя. При малых экспозициях нам не удалось построить кривые $D(t_{exp})$ по светометрическим испытаниям пленочки, так это различие еще больше увеличивается. Увеличение малых экспозиций, по-видимому, связано с кинетикой проявления, играющей большую роль в однованных процессах. Большая скорость фиксирования при исследовании проявителем подтверждается тем, что после обработки даже небольшого количества пленки в однованном растворе через 15—20 секунд глянца металлического серебра.

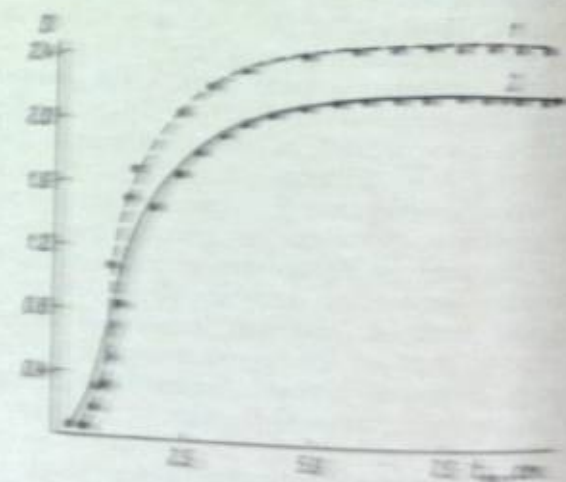


Рис. 10. $D(t_{exp})$ в скоростных однованном и обычном проявителях.

Объяснение см. в тексте к рис. 9.

коэффициент в наших условиях был выше 1.5. Скорость осветления при однованной обработке больше, чем в аналогичном растворе без проявляющих веществ. По-видимому, это вызывается восстановлением серебряного комплекса и регенерацией растворителя как в эмульсионном слое, так и в пограничном. После однованной обработки небольшого количества пленки скорость осветления еще возрастает на 20—25%, так

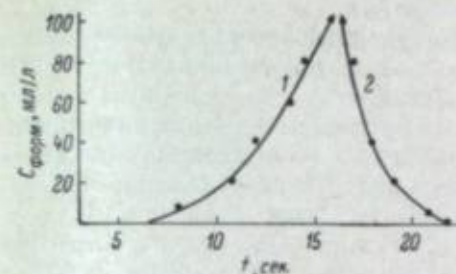


Рис. 11. Зависимость времени проявления и фиксирования от концентрации формалина.

1 — проявление; 2 — фиксирование.

Влияние формалина на скорость осветления подтверждает предположение о диффузионной кинетике фиксирования.

На рис. 11 приведена кривая зависимости времени осветления от концентрации формалина в растворе. Увеличение концентрации формалина уменьшает набухание слоя и тем самым уменьшает диффузионный путь, вызывая ускорение процесса. На этом же рисунке видно, что скорость проявления в этих условиях уменьшается. Это, вероятно, обусловлено уменьшением фотографической емкости слоя. Уменьшение толщины слоя уменьшает количество проявляющих веществ, находящихся в нем. Возникает необходимость в диффузии дополнительного количества проявляющего вещества из раствора. Кинетика проявления смещается из химической области в диффузионную.

Микрокиносъемка однокрустных препаратов при однованной обработке показала, что кинетика однованной обработки реальных слоев обусловлена не столько свойствами самого кристалла, сколько совокупностью всех процессов, происходящих в эмульсионном и пограничном слоях.

Статистическая обработка большого числа кинокадров показала, что в однокрустном препарате около 50% всех кристаллов полностью отфикси-

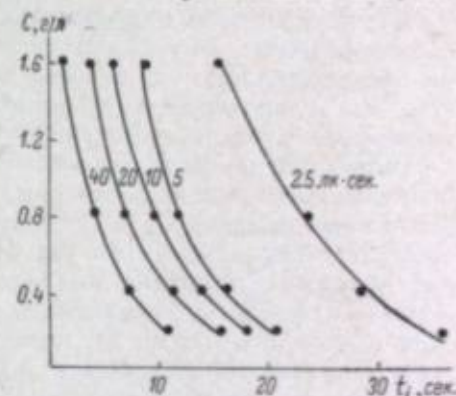


Рис. 12. Индукционный период для фейдогоидрохинового проявителя.

как образующийся в растворе серебряный золь ускоряет восстановление комплекса.

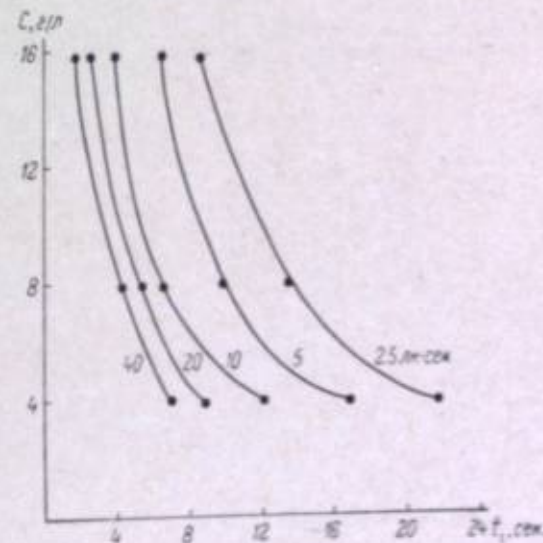


Рис. 13. Индукционный период для металлогидрохинового проявителя.

роваалось, около 30% кристаллов частично отфиксировалось и тем проявилось, и лишь 20% кристаллов полностью проявилось. При работе в этих условиях реального слоя почти все кристаллы проявились полностью.

Изучались также индукционные периоды при скоростной обработке фотографических материалов. Обычно принято считать, что такие являющиеся вещества, как фенидон и метол, не имеют индукционных периодов. Мы пропитывали эмульсионные слои различными проявительными растворами и после этого экспонировали их.

Выше было показано, что в фенидон-гидрохиноновом проявителе с большим избытком едкой щелочи и при очень большой экспозиции при -4°C для пленок Изапанхром 17-Т и Дубль-негатив А индукционный период составляет 0.02—0.03 сек. На рис. 12 и 13 приведены значения индукционных периодов для пленки МЗ-3 при различных концентрациях фенидона и метола в проявителе, содержащем, кроме них, 20 г гидрохинона, 30 г водного сульфата натрия, 50 г едкого кали и 10 г бензотриазола на литр раствора. Эти данные относятся к $+20^{\circ}\text{C}$. Меньшие, но также достаточно большие индукционные периоды были получены при $+40^{\circ}\text{C}$ и $+4^{\circ}\text{C}$. Это подтверждает, что при скоростной обработке индукционный период может стать определяющим для кинетики процесса. Проведенные исследования привели к созданию рецептов растворов и режимов для контрастного проявления обычных фотографических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. Б. Блюмберг, Тр. Лен. инст. кинож., 1964, 6, 39.
- [2] И. Б. Блюмберг, Р. В. Димитров, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 161.
- [3] Р. В. Димитров, Ю. Ф. Гринь, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 254.
- [4] И. Б. Блюмберг, Р. В. Димитров, Ю. Е. Усанов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 336.

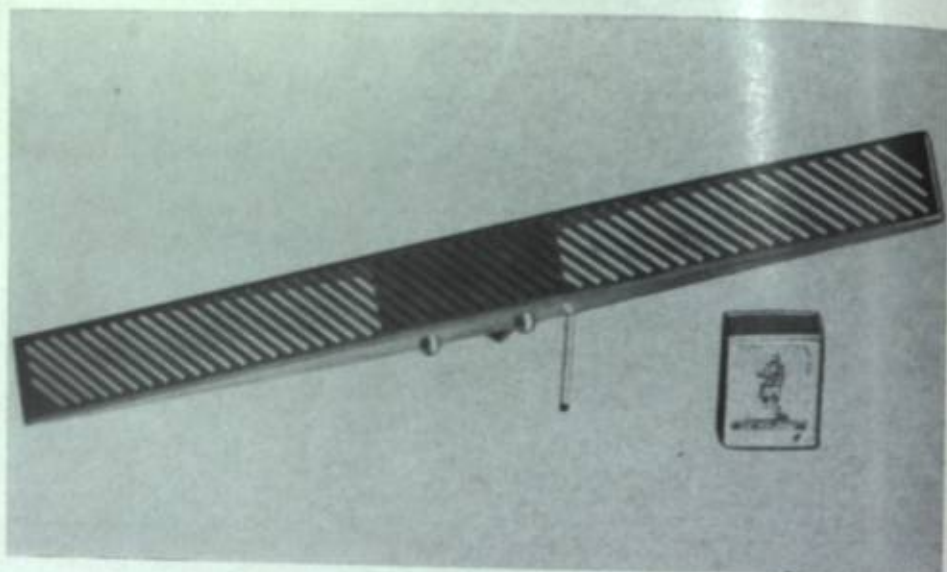


Рис. 1. Плоскощелевая насадка.

М. Е. АРХАНГЕЛЬСКИЙ, С. А. НЕДУЖИЯ

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ ФОТОКИНОМАТЕРИАЛОВ В АКУСТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В литературе неоднократно рассматривалась возможность интенсификации «мокрых» процессов обработки фотографических материалов в акустическом поле [1].

Недостатком существующих работ является полное отсутствие данных по обработке киноплёнки в реальных условиях, т. е. при ее движении в обрабатываемом растворе, что и побудило постановку этой работы.

Аппаратура и методика эксперимента

Воздействие акустических колебаний было рассмотрено на двух основных процессах обработки 35-миллиметровой киноплёнки — проявлении и фиксировании, на частотах 100 гц, 22 и 1000 кгц. Такой выбор частот был обусловлен учетом специфики явлений, возникающих в жидкостях в охватываемом ими диапазоне акустических колебаний.

На частоте 100 гц был использован электромагнитный преобразователь типа СВП-1 (от стиральной машины) с плоскощелевой насадкой (рис. 1) общей площадью поверхности $40 \times 370 \text{ мм}^2$, со щелями шириной 2 мм и шагом 3 мм, расположенными под углом 45° к оси, совпадающей с большим размером. Питание преобразователя осуществлялось от сети переменного тока. При максимально допустимом напряжении на преобразователе 19 в амплитуда колебаний насадки была 0,65 мм. Плоскости щелевой насадки и обрабатываемой пленки располагались параллельно друг к другу на расстоянии, равном 2 мм. Суммарная площадь обрабатываемого кинофотоматериала превышала площадь щелевой насадки, что не обеспечивало полного перекрытия поверхности. Коэффициент перекрытия в рассматриваемом случае был $\theta = 0,25$.

Для работы на частоте 22 кгц были использованы три магнитоstrictionных преобразователя с общей излучающей поверхностью $35 \times 270 \text{ мм}^2$. Акустический контакт преобразователей с обрабатываемым раствором осуществлялся через припаянную к ним пластину из нержавеющей стали толщиной 2 мм и площадью поверхности $80 \times 430 \text{ мм}^2$. Преобразователи были заключены в герметическое устройство, которое термостатировалось. Питающий преобразователи генератор позволял получать на их излучающей поверхности интенсивность до 10 Вт/см^2 [2]. Работа на частоте 22 кгц проходила в кавитационном режиме.

Для работы на частоте 1000 кгц использовалась кассета преобразователей, состоящая из 12 фокусирующих цилиндрических элементов из керамики титаната бария (рис. 2). Конструкция данной кассеты разработана с участием Л. Д. Кривошея и Б. И. Мохова. Площадь проекции

отдельного элемента имели величину 21×30 мм², фокусное расстояние 25 мм. Габариты кассеты были $35 \times 67 \times 360$ мм. Преобразователи в ходе работы термостатировались. Акустическим окном в кассете служила удержанная пленка из полиэтилентерефталата толщиной 20–30 мм.

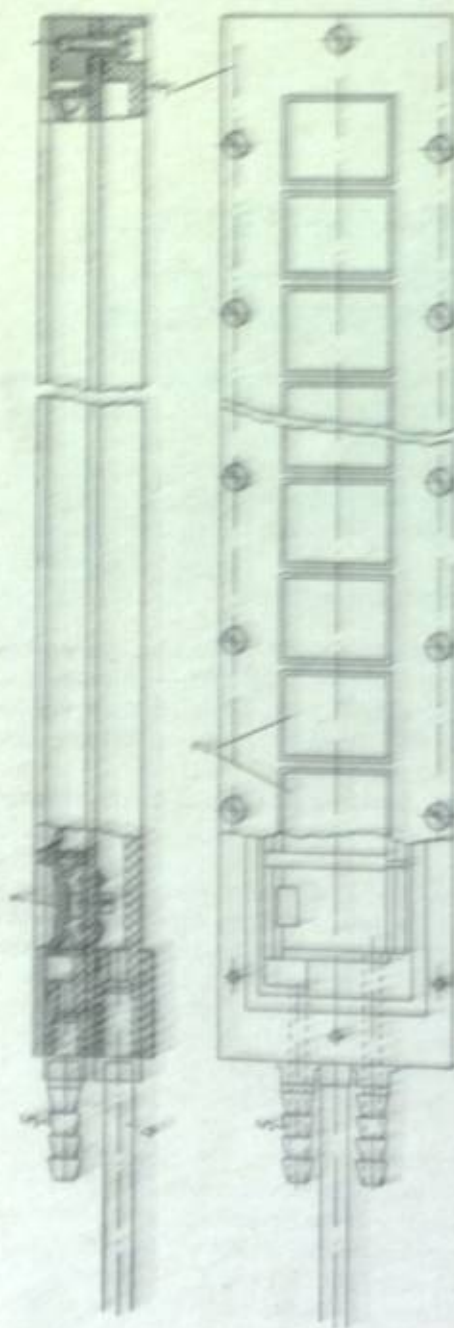


Рис. 2. Конструктивный вид кассеты высокочастотных ультразвуковых преобразователей. 1 — ультразвуковое окно из удержанной пленки акриловой марки; 2 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 3 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 4 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 5 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 6 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 7 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 8 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 9 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 10 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки; 11 — акустическое окно из удержанной пленки акриловой марки.

Фокусальная плоскость кассеты располагалась на расстоянии 20 мм от ее внешней поверхности. Максимальная расчетная интенсивность в фокусальной области отдельного элемента кассеты составляла 4 Вт/см².

Характер акустического поля на частоте 22 кгц был выявлен гидрофоном с приемным элементом из керамики габаритом диаметром 2 мм и с использованием координатного устройства. Ввиду ограниченного объема обрабатываемого раствора имело место заметное выражение поля стоячей волны, установившееся между плоскостью преобразователя и противоположной стенкой бака. Характер акустического поля кассеты на частоте 1000 кгц в фокусальной плоскости, снятый фотодиффузионным методом, имел вид периодически чередующихся фокусальных областей размером около 5×35 мм².

Если при работе на частоте 100 гц гидродинамическое возмущение жидкости, производимое возвратно-поступательным движением щелевой насадки, имеет место непосредственно в области, граничной с плоскостью насадки, т. е. носит контактный характер действия, то на частоте 22 кгц

и отчасти на частоте 1000 кгц дебетно акустических колебаний подвергается весь объем обрабатываемой жидкости. В последнем случае преимущественное воздействие на кинопленку оказывалось в фокусальной плоскости кассеты преобразователей.

Эксперименты проводились на установке, состоящей из бака вертикального типа объемом 11,4 л и лентопротяжного механизма. Констру-

ция последнего позволяла плавно варьировать скорость движения пленки в пределах до 2400 м/час. В использованном нами варианте максимальная длина обрабатываемой пленки в виде петли была равна 1,5 м.

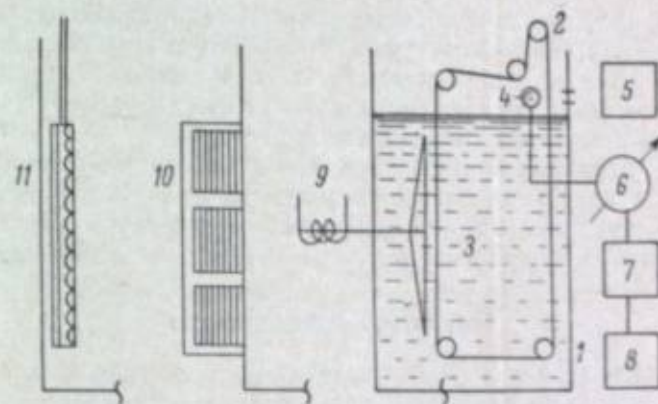


Рис. 3. Блок-схема экспериментальной установки и устройства контроля и регистрации кинетики исследуемого процесса.

1 — бачок; 2 — лентопротяжный механизм; 3 — обрабатываемый раствор; 4 — фотоэлемент; 5 — источник света; 6 — стрелочный прибор; 7 — преобразователь постоянной составляющей в переменную; 8 — самовписец; 9–11 — преобразователи на 100 гц, 22 кгц и 1000 кгц.

Для наблюдения за ходом процесса обработки кинопленки был использован упрощенный вариант объективного фотоэлектрического метода контроля в видимой части спектра с одновременной автоматической реги-

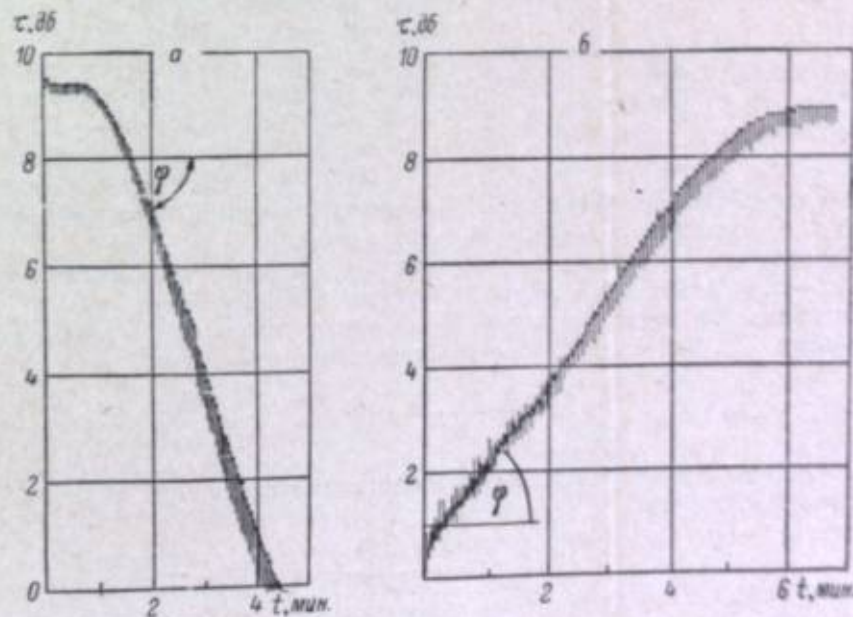


Рис. 4.

страцией данных. Следует отметить, что основной вариант фотоэлектрического метода контроля процесса обработки кинопленки предполагает использование неактивного источника света.

При проявлении оптическая плотность изменялась до $D=3$. При фиксировании оптическая плотность уменьшалась до значения, определяемого прозрачностью основы пленки и слоем желатина.

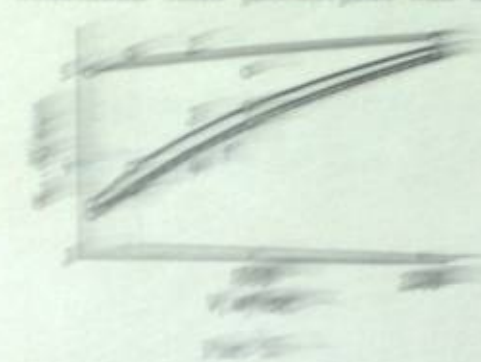
Баланс-стемка установки приведена на рис. 3. На рис. 4, а и б в качестве примера приведены характеристические кривые процессов проявления и фиксирования, полученные на быстродействующем самопроявеле фирмы Брукс и Клар с использованием логарифмического потенциометра.

Для исключения периода набухания при фиксировании образцы киноплёнки предварительно размачивались в воде.

Одной из основных характеристик при оценке результатов воздействия акустических колебаний на рассматриваемый процесс служила скорость процесса α , величина которой определялась тангенсом угла наклона α параллельной части кривой рис. 4 и выражалась в дб/мин.

Результаты экспериментов

1. Проявление. Исследование процесса проявления было проведено на самопроявеле типа МЗ-3 при скоростях движения и обрабатываемого раствора до 2000 м/час и температуре 18° С. Баланс-стемка проявителя состояла из метил-1,2-гидрохинона — 2,2 г; сода безводная — 18—20 г; сульфит натрия безводный — 25 г; бромистый калий — 1,5 г; вода — до 1 л. Интенсифицирующее действие акустических колебаний было рассмотрено как на образцах киноплёнки, равномерно экспонированной, так и на образцах, экспонированных в секстопетре.



Результаты экспериментов приведены на рис. 5 в координатах скорости проявления — α , скорость движения пленки — V . Кривые получены при следующих условиях: 1 — отсутствие акустических колебаний; 2 — при одновременном воздействии колебаний частота 100 гц; 3 — 22 гц; 4 — 2 гц; 5 — 1000 гц; 6 — 1000 гц; 7 — 1000 гц.

Результаты экспериментов приведены на рис. 5 в координатах скорости проявления — α , скорость движения пленки — V . Кривые получены при следующих условиях: 1 — отсутствие акустических колебаний; 2 — при одновременном воздействии колебаний частота 100 гц; 3 — 22 гц; 4 — 2 гц; 5 — 1000 гц; 6 — 1000 гц; 7 — 1000 гц.

и бромистый калий — 1,5 г; вода — до 1 л. Кривые 1 — отсутствие акустических колебаний; 2 — при одновременном воздействии колебаний частота 100 гц; 3 — 22 гц; 4 — 2 гц; 5 — 1000 гц; 6 — 1000 гц; 7 — 1000 гц.

Кривые 1 — отсутствие акустических колебаний; 2 — при одновременном воздействии колебаний частота 100 гц; 3 — 22 гц; 4 — 2 гц; 5 — 1000 гц; 6 — 1000 гц; 7 — 1000 гц.

Одновременное воздействие акустических колебаний приводит к увеличению скорости проявления α ; при этом максимальное интенсифицирующее действие имеет место на частоте 100 гц. На частоте 1000 гц эффект практически отсутствует. На частоте 22 гц процесс проявления интенсифицируется, однако характер интенсификации процесса существенно отличен от эффекта, имеющего место на частоте 100 гц (рис. 6, Д). Особенно это различие проявляется, если полученные результаты представить в координатах «эффект проявления $\left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)$ — скорость движения киноплёнки

в проявителе» (рис. 6). На частоте 22 гц (рис. 6, 2) увеличение скорости проявления связано с образованием микропотоков вокруг воздушных пузырьков, особенно резонансного размера, колеблющихся у поверхности пленки [5]. Образование таких пузырьков наблюдается в месте вхождения киноплёнки в обрабатывающий раствор при скоростях движения пленки $V > 400$ м/час. Глубина затягивания таких пузырьков возрастает с увеличением скорости движения пленки, что приводит соответственно к увеличению поверхности киноплёнки, подверженной действию пузырьков, и росту коэффициента перекрытия, который для рассматриваемого случая не превышал 0,3. На частоте 100 гц (кривая Д) ускорение процесса происходит в результате действия микропотоков, образуемых колеблющейся щелевой засадкой. В обоих случаях имеют место уменьшение толщины диффузионного слоя и, следовательно, ускорение доставки реагирующего вещества на раствор в фотографический слой и обратно. Поэтому суммарная толщина пограничного диффузионного слоя δ_s , устанавливающаяся в результате совместного действия потока и акустических колебаний, может быть представлена как $\delta_s = \frac{\delta_{s0}}{1 + \frac{\delta_{s0}}{\delta_a}}$ и равенство (1) примет вид

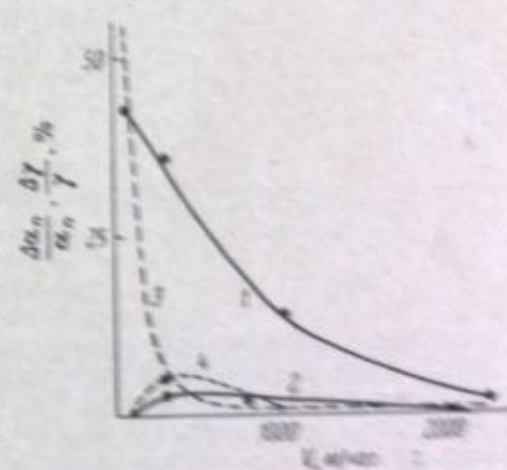


Рис. 6.

$$\alpha_s = \frac{\beta \cdot C_1 \cdot D_2}{\delta_{s0}} \left(1 + \frac{\delta_{s0}}{\delta_a}\right), \quad (2)$$

где δ_{s0} — толщина диффузионного слоя при действии акустических колебаний, величина которой, согласно представлению о турбулентном течении жидкости [4], может быть принята равной $\frac{(D_2 \cdot \nu)^{1/4}}{V_0}$, а V_0 — скорость микропотока у поверхности фотографического слоя, требующая экспериментального определения.

Из равенства (2) следует, что при $\delta_{s0} > \delta_a$ скорость процесса проявления α_s при воздействии колебаний слабо зависит от скорости движения пленки V , что подтверждается кривой 2, рис. 5.

Некоторая зависимость α_s от скорости V на кривой 2 рис. 5 обусловлена диффузионным характером процесса для сильно экспонированного фото-

графического слоя, что имело место в наших экспериментах. Ускорение переноса продуктов реакции, тормозящих процесс проявления, под действием акустических колебаний и потока из слоя в раствор наряду с ускорением диффузии проявляющего вещества из раствора в слой увеличивает константу скорости α_2 .

С уменьшением экспозиции, из-за малого числа кристаллов галогенного серебра, способных к проявлению, потребность в обмене реагирующими веществами между фотографическим слоем и раствором падает и роль диффузионных процессов уменьшается.

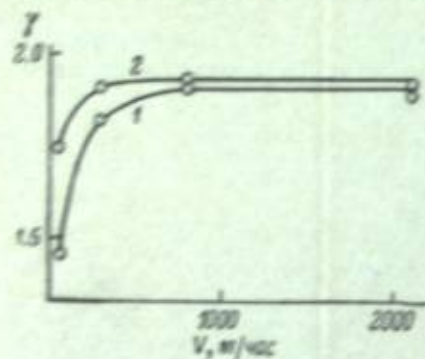


Рис. 7.

На рис. 7, 1 приведена зависимость коэффициента контрастности γ пленки МЗ-3 в функции скорости движения V кинофотоматериала в растворе. Видно, что с увеличением скорости движения фотопленки величина γ заметно возрастает только в определенном диапазоне скоростей V ; при наложении звуковых колебаний частоты 100 гц ширина этого диапазона уменьшается (рис. 7, 2). Следовательно, как увеличение скорости движения кинопленки, так и одновременное действие колебаний на частоте 100 гц приводят к ускорению диффузионного обмена между раствором и фотослоем и этим самым к выравниванию условий проявления слабо и сильно экспонированных полей сенситограммы. Такое выравнивание, как следует из рис. 7, 1, достигает своего предельного значения уже при скорости движения пленки ~ 600 м/час, а в условиях совместного действия потока и звуковых колебаний частоты 100 гц (рис. 7, 2) — при ~ 300 м/час. Отметим, что различие в характере изменения величины $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$ для частот 100 гц и 22 кгц аналогично характеру изменения $\frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2}$ для соответствующих частот (рис. 6, 3 и 4).

Способность акустических колебаний нарушать пограничный диффузионный слой, создавая при этом лучшие условия удаления продуктов реакции из фотографического слоя, проявляется в изменении величины эффекта направленности. На частоте 100 гц при коэффициенте перекрытия $\theta=0.25$ эффект направленности уменьшается примерно на 30%.

2. Фиксирование. Воздействие акустических колебаний широкого диапазона частот на процесс фиксирования фотографического слоя было рассмотрено на кинопленках АМ-1, ЛН-3 и КН-3 и на пленке КН-2 с различной толщиной эмульсионного слоя. Состав фиксирующего раствора: гипосульфита — 100 г, сульфит натрия — 2.5 г, метабисульфит калия — 1 г, воды — до 1 л. Эксперименты были проведены при температуре обрабатываемого раствора $+18^\circ\text{C}$ в интервале скоростей движения кинопленки в обрабатываемом растворе до 2100 м/час. Соответствующие акустические параметры и условия были теми же, что и при рассмотрении процесса проявления.

Результаты экспериментов приведены на рис. 8 в координатах: скорость фиксирования — α_2 и скорость движения кинопленки — V . Получены кривые: 1 — в отсутствие акустических колебаний; 2—4 — при воздействии колебаний с частотами 100 гц, 22 кгц и 1 мгц.

Можно видеть (рис. 8, 1), что действие потока становится незначительным уже при скорости движения кинопленки около 1400 м/час.

В случае одновременного воздействия на процесс акустических колебаний наибольшее интенсифицирующее действие имеет место на частоте 100 гц ($\theta=0.25$) и 22 кгц при больших значениях скорости движения кинопленки. На частоте 1 мгц эффект практически отсутствует. Отметим, что механизм интенсификации процесса фиксирования на частоте 22 кгц аналогичен механизму интенсификации процесса проявления; при этом коэффициент перекрытия (по пузырькам воздуха) возрастает с увеличением скорости движения пленки.

Аналогичные результаты получены и при обработке других кинопленок.

На скорость фиксирования и величину интенсифицирующего действия акустических колебаний существенно влияет концентрация гипосульфита. На рис. 9,

1 приведены данные, характеризующие зависимость скорости фиксирования от концентрации гипосульфита C_r для пленки АМ-1 при скорости ее движения в растворе 1750 м/час. Кривая 2 получена при одновременном воздействии колебаний частоты 100 гц. Как видно, зависимости носят линейный характер.

Изменение амплитуды колебаний A щелевой насадки (100 гц) до 0.65 мм не приводит к монотонному возрастанию скорости фиксирования α_2 пленки КН-3 (рис. 10). При этом с увеличением скорости движения пленки происходит уменьшение оптимального значения амплитуды колебаний щелевой насадки с величины около 0.2 мм на скорости 87 м/час (рис. 10, 1) до приблизительно 0.1 мм на скорости 2100 м/час (2).

Было рассмотрено также интенсифицирующее действие потока и акустических колебаний на процесс фиксирования фотографического слоя в зависимости от толщины последнего. Для этой цели использовались образцы кинопленки с эмульсией типа КН-2 и толщиной фотографического слоя от 15 до 80 мкм с обычным и одинаковым защитным покрытием. На рис. 11 представлены результаты для скорости движения пленки 1750 м/час (концентрация гипосульфита 100 г/л) при действии только потока (рис. 11, 1) и при одновременном воздействии колебаний частоты 100 гц, $\theta=0.25$ (2). Как видно, с увеличением толщины фотографического

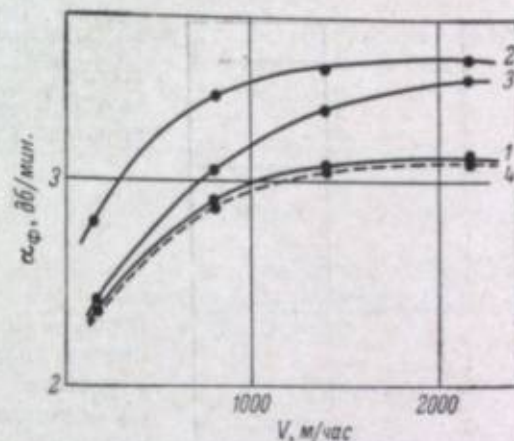


Рис. 8.

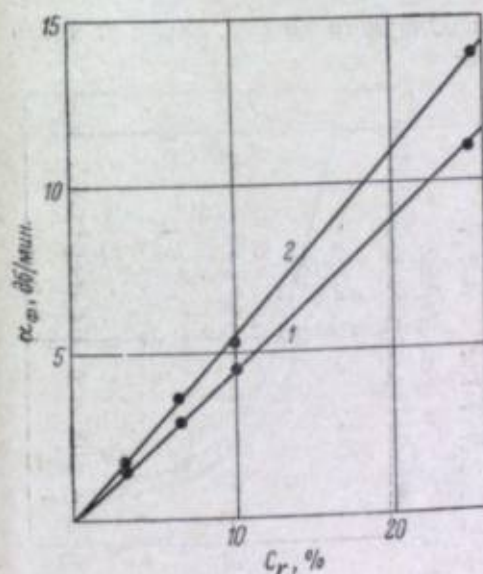


Рис. 9.

слой происходит уменьшение скорости фиксирования α_f и уменьшение интенсифицирующего действия колебаний 100 гц.

Линейный характер зависимости скорости фиксирования фотографического слоя от концентрации гипосульфита (рис. 9) и тот факт, что кривая I рис. 8 имеет насыщение, позволяет считать, что порядок химической реакции равен единице, а процесс идет по смешанной диффузионно-химической кинетике [6]. Тогда скорость процесса можно выразить следующим образом [3]:

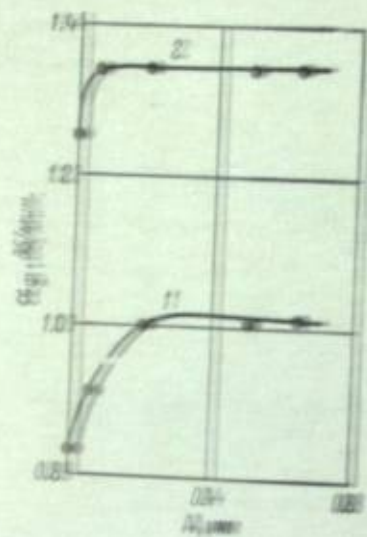


Рис. 10.

$$\alpha_f = \frac{\beta_{0f} \cdot C_{0f} \cdot D_{0f}}{D_{0f} + \frac{dD_{0f}}{2D_e} + \delta_{0f}} \quad (3)$$

где β_{0f} — постоянная; D_{0f} и D_e — коэффициенты диффузии реагирующих веществ в растворе и в фотографическом слое; K_{0f} — константа скорости фиксирования на единицу поверхности; d — толщина фотографического слоя; δ_{0f} — толщина диффузионного слоя, образованного ионным потоком. Согласно данным работы [7], $D_{0f} = 10^{-5}$ см²/сек., $D_e = (0.35 - 1) \cdot 10^{-5}$ см²/сек. и $K = 10^{-2}$ см/сек. [6]. Для этих значений

формула (3) хорошо описывает кривую II рис. 8. В отсутствие акустических колебаний фиксирование фотографического слоя происходит в условиях ламинарного потока. Умножив для нашей системы поправочный коэффициент равенство (3) хорошо описывает кривую I рис. 8.

В отсутствие акустических колебаний фиксирование фотографического слоя происходит в условиях ламинарного потока. Умножив для нашей системы поправочный коэффициент равенство (3) хорошо описывает кривую I рис. 8.

$$N_{0f} = \frac{W \cdot \alpha}{v}$$

где W — скорость движения киноплёнки ($W_{max} = 250$ м/сек); α — характерный размер, который для нашего случая может быть принят равным гидродинамическому радиусу «шарика», образованной пленкой и неподвижной жидкостью высотой $h = 0.1$ см; v — вязкостная сила обрабатываемого раствора ($v = 10^{-2}$ см²/сек., что примерно на 2500 выше критического числа $N_{0f} = 2 \cdot 10^6$, приводимого для аналогичной системы в работе [8]).

При этих условиях получено предельное значение скорости процесса фиксирования α_f . Дальнейшее увеличение достигается путем искусственной турбулизации в пограничном слое.

что в нашем случае имеет место уже при амплитуде колебаний высотой порядка 0.1–0.2 мм. Аналогичное действие может быть достигнуто либо повышением скорости движения обрабатываемого раствора относительно пленки в 4–5 раз [9], либо использованием струйной обработки [8].

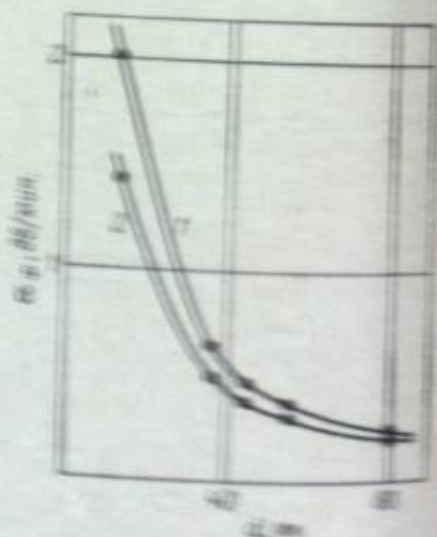


Рис. 11.

В условиях совместного действия акустических колебаний и потока в равенство (3) вместо δ_{0f} необходимо подставить выражение для суммарной толщины диффузионного слоя δ_e [2].

Можно видеть, что с ростом толщины фотографического слоя d (с увеличением слагаемого $\frac{dD_{0f}}{2D_e}$) скорость процесса α_f уменьшается, так как лимитирующей стадией процесса становится транспортировка реагирующих веществ в самом фотографическом слое, на которую описываемый способ влияния не оказывает, т. е. процесс смещается из диффузионно-кинетической области в диффузионную.

Интенсификация процесса фиксирования толстых слоев фотографических эмульсий может быть произведена либо путем увеличения концентрации гипосульфита в растворе, либо изменением коэффициента диффузии D_e в слое.

Авторы признательны Р. С. Крыловой за помощь, оказанную в проведении этой работы, а также Ц. С. Арнольд и Л. П. Крылову за ценные советы. В работе принимал участие В. В. Капитонов.

Выводы

1. Установлено, что наибольшее ускорение процессов обработки киноплёнки имеет место на частоте 100 гц в результате турбулизации пограничного слоя.

2. Характер интенсификации процессов обработки на частотах 100 гц и 22 кГц различен. В последнем случае интенсифицирующее действие связано в основном с микротоками, вызванными колебаниями пузырьков резонансного размера у поверхности реакции.

3. Изучение интенсификации гетерогенных и диффузионных процессов за счет колебаний пузырьков представляет самостоятельный интерес, так как, помимо создания микротоков в пограничном слое, пузырьки способны оказывать «массирующее» действие на сам фотографический слой и этим ускорять транспортировку продуктов реакции в нем.

4. В процессе проявления киноплёнки воздействие колебаний частоты 100 гц приводит к выравниванию условий проявления слабо и сильно экспонированных участков и к увеличению коэффициента контрастности. Также обнаружено уменьшение эффекта направленности.

5. С ростом толщины фотографического слоя эффективность действия колебаний частоты 100 гц на процесс фиксирования уменьшается, так как при этом определяющими становятся процессы переноса вещества внутри слоя.

6. Рассмотренный для частоты 100 гц способ интенсификации процессов обработки киноплёнки может быть особенно эффективным в случаях, когда независимо от скорости движения обрабатываемого материала относительная скорость его перемещения к обрабатываемому раствору близка к нулю.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. Е. Архангельский, Акуст. журн., 1966, 12, 273; С. А. Недужий, Тр. НИКФИ, 1959, 28, 133.
- [2] С. А. Недужий, Тр. НИКФИ, 1960, 1, 85.
- [3] Б. В. Валуйский, Техн. кино и телевид., 1958, 2, 10, 36.
- [4] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, М., 1959.
- [5] S. A. Elder, J. Acoust. Soc. Amer., 1959, 31, 1, 56.
- [6] И. Б. Блюмберг, В. Г. Иванова, А. Е. Нейман, М. Я. Пикус, Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1961, 6, 39.
- [7] И. Б. Блюмберг, И. М. Давидкин, Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1963, 8, 3.
- [8] Б. В. Валуйский, Техн. кино и телевид., 1960, 4, 5, 44.

М. Е. АРХАНГЕЛЬСКИЙ, В. В. КАПИТОНОВ, С. А. НЕДРЖЕВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОСОБА АКУСТИЧЕСКОЙ ТУРБУЛЕНЦИИ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

В отличие от ультразвуковых колебаний высокой частоты особенность низкочастотного акустического способа ускорения турбулентных процессов заключается в их способности только к избирательной турбулизации пограничного слоя. Это свойство выполнено в самой широкой, промышленной практике применением профилированной (с закруглением) вращающейся колеблющейся обшивки обрабатываемой поверхности. Поэтому если при воздействии ультразвуковых колебаний возможны другие

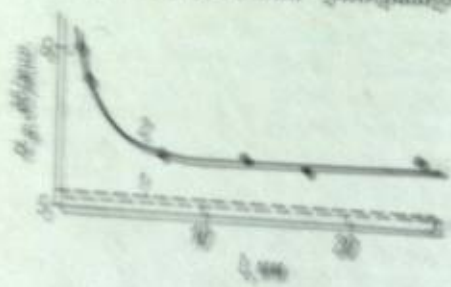


Рис. 1.

факторы ускорения турбулентных процессов [1], связанные с их избирательными характеристиками по отношению к обрабатываемому материалу, так и с исторически сложившейся традицией в обрабатываемой среде под действием акустических колебаний большой амплитуды, то и сейчас применение профилированной вращающейся насадки вдоль обрабатываемой поверхности может быть эффективно только при разрушении пограничного слоя на поверхности рыхлой и твердой фаз.

В этом случае критическим значением является скорость движения пограничного слоя относительно поверхности. На рис. 1, 2 принята зависимость скорости фиксации α_f от расстояния L между пленкой и плоской профилированной насадкой с шириной щели 2 мм, длиной 4 см и радиусом закругления кромки $0,5$ мм. При этом α_f — зависимость получена на скорости вращения 2100 м/час. Приведенные значения скорости 2100 м/час при амплитуде колебаний $0,5$ мм.

Видно, что увеличение скорости α_f поверхности приводит к росту скорости α_f и, следовательно, к увеличению скорости фиксации пленки. При этом скорость α_f при воздействии акустической колебания в отсутствие скорости α_f в отсутствие вращения (рис. 1, 2). Это же явление наблюдается и при отсутствии вращения, но при наличии скорости α_f (рис. 3). В этом случае происходит увеличение локальной скорости движения турбулентной в акустическом поле [3]. Существование последних возможно в местах входа и выхода пленки на поверхность, а также

в местах обхода кинопленкой направляющих роликов. Величина $l=6$ мм, по-видимому, характеризует радиус области действия возбуждаемых турбулентных потоков.

В плоскости щелевой насадки вдоль движения пленки область существования турбулентных потоков простирается на величину более 20 см от места их возбуждения, что видно из рис. 2, 2, где скорость фиксации α_f представлена в функции шага щелей L при движении кинопленки АМ-1 со скоростью $V=1750$ м/час. Такая протяженность области турбуляции, по всей видимости, обусловлена как затягиванием турбулентных вихрей слоем жидкости, связанным с поверхностью пленки [3], так и, возможно, самовозбуждением турбулентного потока в акустическом поле. В пользу последнего соображения говорит тот факт, что замена щелевой насадки плоскостью, не имеющей прорезей (кроме ее краев с большим радиусом закругления), аналогично приводит к ускорению процесса на ту же величину. Более того, даже при вибрации только приводящего штока, когда щелевая насадка отсутствует, имеет место тенденция к увеличению скорости осветления α_f .

Вполне понятно, что с уменьшением радиуса кривизны кромки элемента такой насадки условия возникновения и отрыва турбулентных вихрей улучшаются и эффект воздействия увеличивается. Так, при использовании описанной выше насадки с шириной щелей 2 мм, в которой плоские элементы были заменены цилиндрическими с диаметром 2 мм, при всех прочих одинаковых размерах и условиях скорость фиксации α_f уменьшилась на половину.

Поэтому для более эффективного использования способа низкочастотной акустической турбуляции пограничного слоя кромки элементов такой насадки должны быть, по возможности, с малым радиусом кривизны.

Контактный характер действия вибрирующей насадки определяет линейную зависимость эффекта обработки $\frac{\Delta \alpha_f}{\alpha_f}$ от величины коэффициента перекрытия θ . Так, увеличение коэффициента перекрытия в два раза приводит к соответствующему увеличению скорости обработки кинопленки.

Полученные данные позволяют построить такую зависимость в интервале до $\theta=1$. Последняя приведена на рис. 3 для двух значений скорости транспортировки кинопленки АМ-1 — 50 м/час (2) и 2100 м/час (1). Заметим, что эффект воздействия несколько уменьшается с увеличением скорости транспортирования пленки.

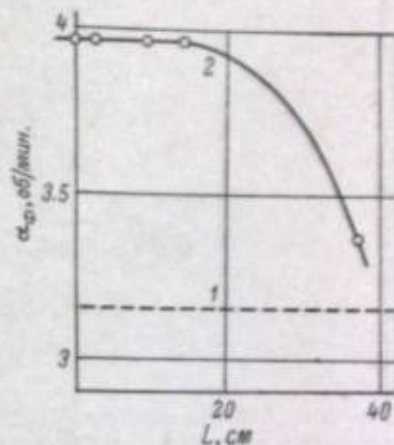


Рис. 2.

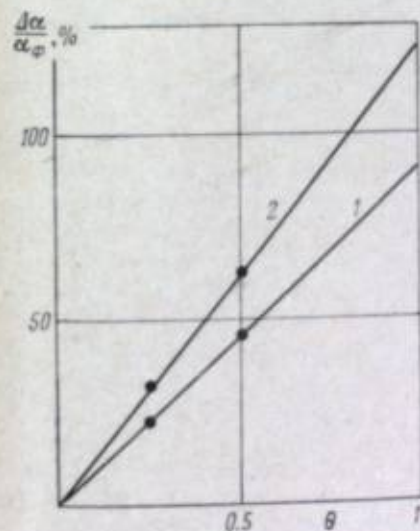


Рис. 3.

Соответственно для тех же начальной скорости транспортирования пленки и коэффициента перекрытия $Q=1$ приведена оценка мощности, затрачиваемой на обработку (фиксирование) одного сантиметра метра пленки (рис. 4). Данные приведены в координатах $W = \frac{1}{Q}$, где Q — коэффициент использования калучителя, характеризующий количество метров пленки, перекрываемой работой одного калучителя. Заметим, что используемый вибратор в состоянии перекрыть своей работой до 4 м пленки. Для оценки принималась максимальная мощность вибратора 150 Вт (амплитуда колебаний 0,5 мм). В условиях нашего эксперимента для нормальной работы была достаточна амплитуда 0,2–0,3 мм (100 Вт). Оценка удельной мощности производилась с учетом того, что длительность процесса фиксирования в отсутствие воздействия колебаний составляла 5 мин. Как видно, при $Q=1$ удельная мощность не превышает 6,7 Вт/м.

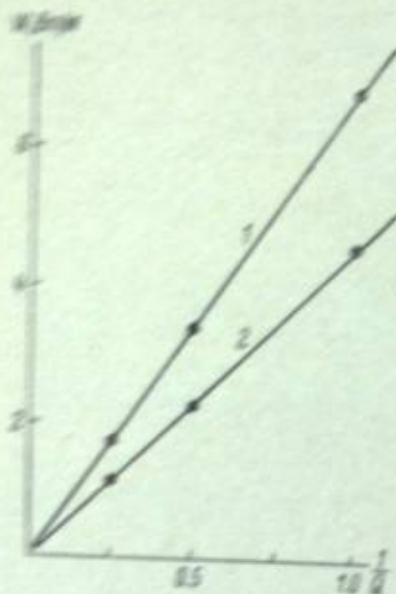


Рис. 4.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. Е. Архангельский, Акуст. журн., 1966, 12, 273.
- [2] М. Е. Архангельский, С. А. Недужий, Настольный сборник, стр. 251.
- [3] F. Mechel, W. Schillz, Acustica, 1964, 14, 325.
- [4] Б. В. Валуцкий, Техн. кино и телевид., 1958, 2, 10, 36.
- [5] Б. В. Валуцкий, Техн. кино и телевид., 1960, 4, 5, 44.

О. А. МИТРСОВ, Г. П. ФАЕРМАН, Л. С. ШМЕЛЬКИН

О НОВОМ ТИПЕ МАШИНЫ ДЛЯ БЫСТРОЙ ОБРАБОТКИ РУЛОННЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В тех случаях, когда требуется быстро обработать значительное количество широкого рулонного фотографического материала, а по условиям эксплуатации необходимо, чтобы обрабатывающее устройство имело малые габариты и вес, использование обычного процесса проявления и существующих проявочных машин оказывается затруднительным или даже невозможным. Поэтому внедрение быстрых процессов и специальных, рассчитанных на них устройств в практику обработки фотоматериалов становится актуальной задачей.

Попытки ускорить и упростить обработку фотоматериалов предпринимались давно. Особенно большие возможности открылись для решения этой задачи с появлением тонкослойных задубленных и в то же время сравнительно высокочувствительных фотоматериалов. Такие материалы позволяют вести обработку при повышенной температуре с применением энергичных проявителей, содержащих едкую щелочь. Однако все существующие сейчас приборы непригодны для применения в них быстрого процесса, протекающего, как правило, в течение нескольких секунд. Поэтому разработка того или иного скоростного процесса обработки является решением только части задачи. Конструирование и изготовление прибора для реализации этого процесса, особенно если предполагается проявлять широкоформатные рулоны большой длины, есть вторая, не менее сложная часть задачи. Принимая во внимание большое разнообразие существующих в настоящее время фотоматериалов и процессов, вряд ли следует стремиться к созданию универсального, пригодного на все случаи жизни прибора. Многообразие функций влечет за собой усложнение прибора, уменьшение удобства и надежности его эксплуатации. Вместе с тем неизбежность компромиссных решений приводит обычно к тому, что ни одна из основных функций прибора не обеспечивается наилучшим образом. При решении каждой из конкретных задач такого рода необходимо найти оптимальное сочетание следующих элементов: фотоматериал—процесс—прибор, с последующим расширением функций последнего в разумных пределах. Поэтому мы сознательно ограничили себя задачей создать прибор для обработки определенного сорта фотоматериалов в условиях полевой лаборатории с вытекающими отсюда требованиями в отношении габаритов, веса, потребляемой мощности и т. д. Нам было ясно также и то, что прибор должен иметь достаточную производительность и хорошее качество конечной продукции — рулона сухого негатива или позитива, способного храниться достаточно длительное время.

Процесс обработки пленки

Выбор того или иного процесса обработки фотоматериала в основном определяет будущую конструкцию обрабатывающего устройства. Действительно, приборы, предназначенные для обработки фотоматериала вязкими растворами, имеют свои особенности и конструктивно существенно отличаются от приборов, в которых используются растворы малой вязкости. В свою очередь выбор того или иного способа обработки зависит от поставленной задачи. Для осуществления сформулированной выше цели нами был разработан специальный процесс обработки при повышенной температуре с разделением проявлением и фиксированием пленки растворами малой вязкости. Для проявления был использован фенидон-гидроксианонный проявитель с едкой щелочью, дающий при температуре $+50^{\circ}\text{C}$ за короткое время проявления приблизительно такие же характеристики негатива, что и проявитель УП-2 при обычном проявлении.

В качестве фиксирующего агента мы избрали тиомочевину, которая за то же время и при той же температуре полностью просветляет слой, чего нельзя было достигнуть, применяя раствор тиосульфата. К преимуществам тиомочевина можно отнести возможность исключения из процесса окончательной промывки. При этом образующиеся комплексные соединения серебра не разрушаются при хранении негатива достаточно длительное время. Трудность применения тиомочевина в машинах обычного типа заключается в том, что она кристаллизуется на обратной стороне основы при сушке негатива. Из этого следует, что при ее использовании следует смачивать только эмульсионную сторону пленки. Вторым трудным состоит в том, что тиомочевина в щелочной среде образует с галогенидами серебра Ag_2S , создающее коричневую вуаль. Поэтому необходимо перед фиксированием нейтрализовать раствор проявителя в эмульсионном слое, используя для этого кислоту промежуточной валентности.

Выбор способа сушки оказался одной из трудных задач, которую нам пришлось решить. Прежде всего ее скорость должна быть приближена к скорости самого химико-фотографического процесса, иначе пришлось бы существенно увеличить грант обработки, что вызвало бы ряд неудобств при работе с машиной. Наиболее доступным и легко управляемым является конвекционный способ сушки. Температура воздуха и скорость его движения относительно пленки определяют продолжительность сушки. В принципе этим способом можно очень быстро высушить пленку, однако затраты электроэнергии при этом оказываются настолько большой, что для промышленного прибора это совершенно неприемлемо. После продолжительных поисков мы остановились на сушке пленки с помощью горячего воздуха, подаваемого через сопла перпендикулярно поверхности эмульсионного слоя. Для ускорения сушки было решено ввести предварительное обезвоживание эмульсионного слоя спиртом. Как показали опыты, даже короткая промывка пленки несколькими секундами обработки эмульсионного слоя спиртом ускоряет последующую сушку в 1,5–2 раза.

Температура, $^{\circ}\text{C}$
раствор
при сушке
Продолжительность обработки
в зависимости от скорости движения
проявления
примесей в растворе
стабильности
свертывания
сушки
Итого

Таким образом, в законченном виде полный процесс обработки пленки в разработанном устройстве характеризуется приведенными выше параметрами. Само собой разумеется, что по этому способу можно обрабатывать только хорошо задубленные фотоматериалы.

Конструкция обрабатывающего устройства

Скорость обработки фотоматериала в машине определяется первой ее стадией, т. е. проявлением. Минимальное время, за которое мы еще могли получить удовлетворительные сенситометрические характеристики, оказалось все же очень большим для того, чтобы можно было применить какую-нибудь известную систему устройства для непрерывной обработки со смачиванием только эмульсионной стороны пленки, как этого требовал разработанный нами процесс. Существующие приборы, работающие по этому принципу, предназначены для непрерывного проявления 35-миллиметровой ленты или же для кадровой обработки (в этом случае пленка во время обработки остается неподвижной). Во втором случае приборы представляют собой плоскую кювету,

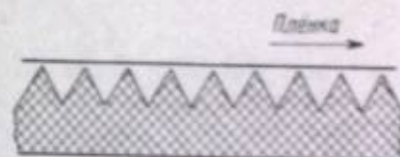


Рис. 1.

будучи в неподвижном состоянии, она может прижиматься к краям бачка с достаточным для герметизации усилием. В случае непрерывного процесса, когда пленка все время находится в движении, зазоры неизбежны, особенно если уплотнить нужно большую поверхность. Механический прижим пленки для уплотнения системы здесь недопустим, так как это обязательно привело бы к повреждению эмульсионного слоя. Избавиться от необходимости механического прижима пленки для предотвращения вытекания раствора в зазоры между фотоматериалом и обрабатывающим устройством можно в том случае, если подавать этот раствор в кювету под давлением ниже атмосферного. Тогда неизбежен некоторый подсос воздуха в систему и перемешивание его с проявителем, но при достаточной стойкости последнего к окислению с этим можно мириться. Величина разрежения в камере должна быть регулируемой, чтобы, с одной стороны, пленка не присасывалась к поверхности кюветы, а с другой, чтобы раствор не просачивался наружу.

Выбор длины проявляющего тракта при заданном времени проявления определяется двумя обстоятельствами. Для получения приемлемых габаритов машины в целом и для того чтобы можно было обойтись без рядного ракорда, который усложнил бы работу, размер проявляющего устройства должен быть небольшим. С другой стороны, длина его прямо пропорциональна производительности будущей машины. Приняв во внимание эти обстоятельства, мы остановились на длине проявочного тракта 30 см, что при времени проявления 10 сек. дает скорость обработки 120 пог. м/час.

Однако при такой длине смачивающего устройства пленка под действием атмосферного давления неизбежно прогнулась бы внутрь кюветы. Для избежания этого мы решили поверхность кюветы сделать рифленой (рис. 1). Гребни сохраняют плоскость пленки, а циркулирующий в впадинах раствор смачивает эмульсию. Схема устройства для циркуляции раствора представлена на рис. 2. Оно состоит из ребристой поверхности 1, образующей каналы, по которым движется раствор, поступающий из распределителя 2 и попадающий в коллектор 3, и двух направляющих 4. Гребни выполняют еще две функции: разрушителей пограничного

слоя раствора у поверхности эмульсии и каплеснимателей для уменьшения уноса раствора с пленкой. Во время работы обрабатывающее устройство покрывается светозащитной крышкой.

Схема циркуляции растворов показана на рис. 3. После того как обрабатывающее устройство 1 покрывается пленкой 2, создается замкнутая система. Насос 3, удаляя из кюветы воздух, создает там некоторое разрежение, вследствие чего пленка прижимается атмосферным давлением к рифленной поверхности. Воздух нагнетается в бак 4 и заставляет находящийся в нем раствор подняться до уровня кюветы, в которую последний

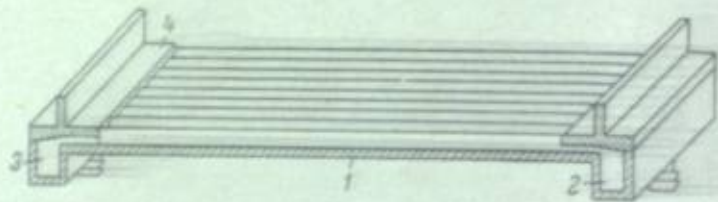


Рис. 2.

поступает уже в силу созданного в ней разрежения. Само собой разумеется, что в баке должна поддерживаться некоторая предельная величина избыточного давления, иначе оно поднимается настолько, что раствор будет попадать в кювету не за счет разрежения, а вследствие избыточного давления в баке, и в этом случае мы не получим желаемого эффекта. Функцию регулятора давления в баке выполняет воздушный клапан 5, выпускающий избыточную часть воздуха наружу. Регулируя величину давления в баке, мы тем самым можем изменять в известных пределах степень разрежения в кювете, а следовательно, и силу прижима пленки к ее поверхности.

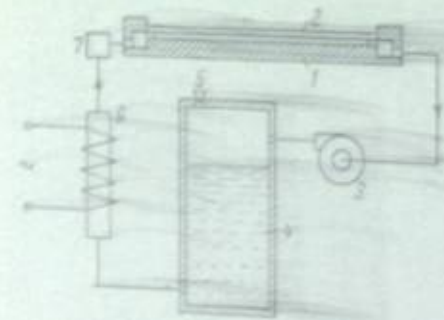


Рис. 3.

Не желая усложнить конструкцию машины системой введения дополнительных баков, и принимая во внимание, что в полевых условиях часто требуется проявить одновременно небольшое количество фотоматериала, мы решили использовать принцип работы промывателя на истощение. Максимальный объем раствора в баке должен быть рассчитан на стандартный, часто употребляемый размер фотоматериала. В случае большого количества материала, подлежащего обработке, возможность быстрой смены растворов в баках позволит сохранить производительность машины на прежнем уровне. Если же возникнет необходимость обработки рулонов меньшего формата, то для экономии в бак будет заливаться меньшее количество раствора.

Поставленные опыты показали, что в одном литре проявителя можно обработать с получением приемлемых результатов около 5 м² фотоматериала. Для нашего макета мы приняли бачки емкостью 4 л. Следовательно, без смены растворов в машине можно проявить около 20 м² пленки, что приблизительно соответствует площади стандартного рулона размером 32 x 640 см. Поддержание заданной температуры в макете осуществляется с помощью нагревателя 6 и терморегулятора 7, распо-

женного у входа раствора в обрабатывающее устройство. Насосы должны отвечать двум требованиям: обладать достаточной производительностью и работать на всасывание, даже не будучи заполненными жидкостью. В нашем случае были использованы шестеренчатые насосы.

Общее устройство проявочной машины

При разработке конструкции макета проявочной машины мы ставили перед собой цель проверить на практике пригодность описанного выше способа обработки и изучить его преимущества и недостатки. Поскольку было ясно, что в ходе испытаний может возникнуть необходимость переделки отдельных узлов машины, мы не стремились сделать макет компактным. Все узлы макета имеют свободный доступ, и это, конечно, отразилось на общих его размерах. Макет состоит из следующих основных узлов (рис. 4): узел химико-фотографической обработки, сушильное устройство, насосный узел, баки с нагревателями и узел управления.

Узел химико-фотографической обработки включает в себя кассету 1, 3 кюветы 2, расположенные в одной плоскости, и просмотрный столик

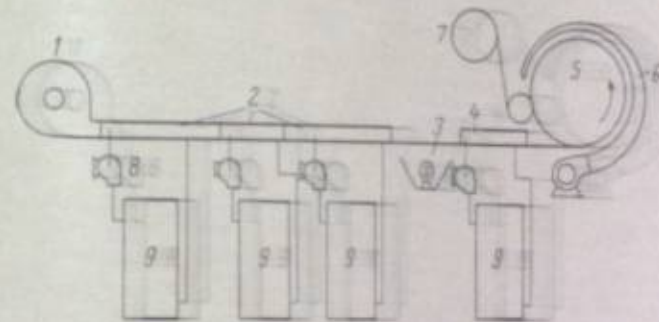


Рис. 4.

3. Тракт до спиртовой кюветы светонепроницаем, так что работа на машине может проводиться в светлом помещении. В темноте происходит только зарядка пленки в кассету и то лишь в том случае, если она не имеет светозащитного ракорда. Этот отрезок тракта имеет длину 75 см. Затем пленка проходит через просмотрный столик, позволяющий визуально оценивать результаты обработки, и попадает в кювету для спиртования 4. Давление в кювете регулируется с помощью воздушного клапана 5, который одновременно служит для выпуска воздуха наружу. Внутри его помещены нагревательные элементы. Барабан 6 приводит в движение мотором постоянного тока, скорость вращения которого при необходимости можно регулировать с помощью регулятора. Барабан 6 имеет конус ступенчатый, через который пленка проходит, образуя спираль. Барабан 6 имеет конус ступенчатый, через который пленка проходит, образуя спираль. Барабан 6 имеет конус ступенчатый, через который пленка проходит, образуя спираль. Барабан 6 имеет конус ступенчатый, через который пленка проходит, образуя спираль.

После спиртования пленка попадает на фрикционную муфту 7. Фрикционная муфта 7 имеет конус ступенчатый, через который пленка проходит, образуя спираль. Фрикционная муфта 7 имеет конус ступенчатый, через который пленка проходит, образуя спираль. Фрикционная муфта 7 имеет конус ступенчатый, через который пленка проходит, образуя спираль. Фрикционная муфта 7 имеет конус ступенчатый, через который пленка проходит, образуя спираль.

С. А. БОУГАРД, А. В. ИОРДАНСКИЙ

СОВРЕМЕННЫЕ ЦВЕТНЫЕ КИНОПЛЕНКИ

Создание и непрерывное совершенствование многослойных кинофото-материалов с цветным проявлением и разработка разнообразных способов их применения привели к широкому распространению цветофотографических процессов в различных областях культуры и народного хозяйства. Художественная, документальная, научная и инженерная кинематография и фотография, любительские кино- и фотосъемки, телевидение, аэрофотография, научные и технические исследования кино- и фотометодами все в больших масштабах используют многослойные цветные кинофото материалы.

В профессиональной кинематографии, например, явно видна тенденция увеличения числа фильмов, снимающихся в цвете. Так, например, из 378 фильмов, демонстрировавшихся в 1964 г. в Париже, 169 — цветных; из 122 фильмов, выпущенных в прокат в 1965 г. компанией «Униталиа фильм» (Италия), 88 — цветных. В СССР в 1965 г. из 167 полнометражных фильмов цветных было 49.

Все это свидетельствует об определяющем значении многослойных цветных киноплёнок, тем более что в современном гидротипном процессе печать фильмокопий ведут с негативов, полученных на многослойной киноплёнке.¹

Пленки различных фирм несколько различны по строению, типу красителей из компонент цветного проявления, оптической сенсibiliзации и, как следствие, по характеру цветопередачи и другим фотографическим свойствам [1].

До 1950 г. практически единственной приемлемой для профессиональной кинематографии системой многослойных пленок являлись пленки с так называемыми недиффундирующими компонентами, закрепление которых в желатиновом эмульсионном слое обеспечивалось введением в молекулу компоненты алифатического остатка, содержащего в цепи 12—18 атомов углерода. Эта система была впервые создана в 40-х годах на фабрике АГФА в Германии и затем широко развита и усовершенствована в СССР и ГДР (Фильмфабрик-Вольфен). В настоящее время, помимо СССР и ГДР, цветные пленки с недиффундирующими компонентами выпускают еще несколько, в основном европейских, фирм: АГФА-Геверт (ФРГ, Бельгия), Феррания-МММ (Италия) и др. (табл. 1).

В 1950 г. фирма Истмэн-Кодак (США) выпустила комплект цветных пленок, в которых компоненты цветного проявления диспергированы

¹ В США, Англии, Италии значительную часть цветных фильмов размножают посредством не рассматриваемого в данной статье гидротипного способа печати.

Цветные негативные киноплёнки

Таблица 1

Плёнка	Освещение	д. ед. ГОСТа		Трех	Наличие маскирования	λ, мкм
		дневной свет	лампы накаливания			
СССР						
ДС-2 ЛН-3	Дневное Лампами накаливания	>35	—	0,65—0,8	—	45
ДС-5М ЛН-5М	Дневное Лампами накаливания	>32	—	0,65±0,05	+	45
Кодак (США, Англия, Франция)						
Истмэнколор-5251	То же	30 (ф)*	45	0,6	+	100
АГФА-Геверт (ФРГ, Бельгия)						
Агфаколор-негатив: тип 3 тип 4	*	16 (ф)	32	0,6	—	93
Геваколор, тип 653	*	32 (ф)	64	0,6	—	83/58
		16 (ф)	22	0,65	—	
ОРВО (ГДР)						
Негатив NC-1 Маскированный	*	30 (ф)	45	0,6	—	45
	*	—	16	0,6	+	85

* ф — фторированный светофильтр при кино съемке.

в эмульсионных слоях, будучи защищенными от коагуляции маслосодобной оболочкой труднорастворимого растворителя. Такой способ закрепления компонент в эмульсионном слое имеет определенные преимущества в отношении возможности применения чистых кристаллизующихся веществ, некоторого увеличения насыщенности цвета, но вызывает известные затруднения в достижении высоких структурных характеристик изображения, в частности зернистости. Пленки с защищенными цветными компонентами в настоящее время выпускаются предприятиями фирмы Кодак в США, Англии и Франции (комплект «Истмэнколор»), фирмой Фуджи в Японии и др.

За три десятилетия развития производства цветных киноплёнок они претерпели значительное совершенствование, главным образом в отношении цветопроявления, резкости цветного изображения и некоторого повышения светочувствительности.

Наиболее значительными достижениями в этом отношении явились применение маскирования для улучшения цветопередачи, создание позитивной киноплёнки с оптимальным расположением и прокраской светочувствительных слоев, снижение толщины эмульсионных слоев, введение рациональной системы контрастирования цветных киноплёнок.

Улучшение цветопередачи путем маскирования осуществляется введением в зелено- и красочувствительные слои негативной (и контрастной) пленки окрашенных компонент. Неореагировавшая при проявлении цветная компонента образует маскирующее позитивное изобра-

жение, которое компенсирует недостатки спектрального поглощения красителя, создающего негативное цветочувствительное изображение.

Для повышения резкости изображения, помимо снижения толщины эмульсионных слоев и улучшения противоореальной защиты, в позитивной пленке применено такое расположение светочувствительных слоев, которое создает наиболее благоприятные условия образования пурпурного и голубого частичных изображений: верхний слой (первый по ходу лучей при печати) — зеленочувствительный с «пурпурной» компонентой, средний — красочувствительный с «голубой» компонентой, нижний — синечувствительный с «желтой» компонентой.

Характерные тенденции и пути развития и совершенствования цветных пленок можно проследить на примере становления современного комплекта Истмэнколор и отечественного комплекта многослойных пленок.

Фирма Кодак выпускает комплект цветных пленок, обеспечивающий все стадии кинематографического процесса. Большинство цветных кинофильмов в капиталистических странах снимают на негативной пленке Кодак, для контрастирования применяют также только пленки этой фирмы; известны и высокие качества позитивной пленки Истмэнколор. Таким образом, можно считать, что комплект Истмэнколор в настоящее время представляет передовой уровень зарубежных цветных пленок.

С 1950 г. фирма Кодак выпускает негативные цветные киноплёнки, предназначенные для съемки как при дневном, так и при искусственном освещении. В зелено- и красочувствительных слоях пленки применены окрашенные маскирующие компоненты.

Выпущенная в 1950 г. негативная пленка Истмэнколор тип 5247 была сбалансирована для съемки при дневном освещении и имела светочувствительность 22 ед. (в переводе на единицы ГОСТа), а при съемках при свете лампы накаливания (со светофильтром) — 16 ед. Пленка была весьма грубозернистой, что в значительной мере ограничивало ее применение в кинематографии.

С 1953 г. производятся пленки, сбалансированные для съемки при освещении с $T_{\text{н}} = 3200^\circ \text{K}$. Съемка при дневном освещении ведется со светофильтром. Была выпущена пленка Истмэнколор тип 5248 с чувствительностью также 22/16 ед. ГОСТа, но со значительно сниженной зернистостью. Она довольно быстро получила широкое распространение, однако вызвала известные трудности при съемке, связанные с относительно невысокой светочувствительностью.

В 1959 г. была выпущена пленка тип 5250 со светочувствительностью 45/32 ед. ГОСТа. Была несколько изменена сенсibilизация зеленочувствительного слоя (максимум сдвинуто к 560 нм, с резким спадом длинноволновой ветви кривой чувствительности), применены новые красители цветного проявления, в частности образующая желтый краситель с более селективным светопоглощением. Несмотря на заметную большую зернистость изображения, эта пленка в 1960 г. практически полностью вытеснила пленку тип 5248.

С 1962 г. вместо пленки тип 5250 выпускается пленка Истмэнколор тип 5251 (рис. 1) той же светочувствительности, но с улучшенной зернистостью, находящейся на уровне пленки тип 5248. Пленка имеет большую фотографическую широту и дает хорошую резкость изображения.

В процессе совершенствования цветных негативных пленок Истмэнколор можно наглядно проследить общую тенденцию достижения приземлемой светочувствительности при минимальной в этих условиях зернистости изображения. Так, при переходе от пленки тип 5247 к 5248 оставлен был прежний, явно недостаточный уровень светочувствитель-

ности, но снижена зернистость пленки. Первым в мире был изготовительной дально типа 325M был разработан для кино 35 мм пленка первой пленки, когда это не достигли в промышленности зернистости. И в 1962 г., когда судя по всему конструкция этой формы, были найдены пути дальнейшего совершенствования пленки примерно вдвое при сохранении того же уровня зернистости, существование цветной негативной пленки было признано за заслуги повышения светочувствительности (при сохранении того же уровня зернистости), а путем снижения зернистости при сохранении того же уровня светочувствительности, который достигнуты в промышленности (тип 3251).

По-видимому, такая тенденция сохранится и в дальнейшем, так как дальнейшее снижение зернистости цветных эмульсионных пленок приводит к существенным потерям в качестве. Это тем более очевидно, что в последние годы в промышленности все больше применяются пленки с одной стороны, азначительное увеличение размеров эмульсионных слоев с другой — получены негативы с такой высокой контрастностью и резкостью, с какой не удается получить пленкам (например, «Блэкмакс» и др.). Известно, что пленка Истманколор тип 3251 не выдерживает в формате кино 35 мм.

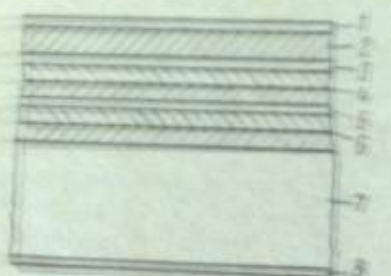


Рис. 1. Структура цветной негативной пленки Kodak тип 3251.

1 — защитный слой; 2 — светочувствительный эмульсионный слой; 3 — желтый фильтровый слой; 4 — желтозеленочувствительный эмульсионный слой; 5 — красный фильтровый слой; 6 — краснорезонный эмульсионный слой; 7 — противореальный подложка.

приводит к существенным потерям в качестве. Это тем более очевидно, что в последние годы в промышленности все больше применяются пленки с одной стороны, азначительное увеличение размеров эмульсионных слоев с другой — получены негативы с такой высокой контрастностью и резкостью, с какой не удается получить пленкам (например, «Блэкмакс» и др.). Известно, что пленка Истманколор тип 3251 не выдерживает в формате кино 35 мм.

В Советском Союзе в 1967 г. был выпущен первый негативный цветной пленки с диффузирующими элементами (ДСМ, ЛН-5). Негативные кинопленки ДСМ 36а маскированные имеют светочувствительность 32 ед. ГОСТа.

В течение ряда лет это усовершенствование этой пленки не было признано кино эмульсионной светочувствительностью, так как светочувствительность пленки, как и пленки ЛН-3 тип 36а, при освещении лампами накаливания не достигла светочувствительности не менее 32 ед. ГОСТа, а при освещении лампы дневного света — светочувствительности не менее 32 ед. ГОСТа, а при освещении лампы дневного света — светочувствительности не менее 32 ед. ГОСТа, а при освещении лампы дневного света — светочувствительности не менее 32 ед. ГОСТа.

В результате этой работы были созданы и длительное время выпускались негативные пленки ДСМ, сбалансированные для съемки при дневном свете, и пленки ЛН-3 тип 36а, при освещении лампами накаливания. Пленки имели светочувствительность не менее 32 ед. ГОСТа, а при освещении лампы дневного света — светочувствительности не менее 32 ед. ГОСТа.

На этих пленках советскими кинематографистами было снято большое число фильмов, многие из которых отличались весьма высоким качеством цветного изображения. Но основным цветовофотографическим показателем эти пленки были на уровне или даже превосходили не маскированные цветные кинопленки других фирм.

Однако по качеству цветопередачи — цветовому охвату и воспроизведению ряда цветов — зеленых, фиолетовых, насыщенных желтых и синих — они, естественно, уступали пленкам с маскированием. В связи с этим с 1958 г. началась разработка цветных маскированных негативных пленок. Была решена сложная проблема создания маскирующих элементов цветного проявления на базе применяемых в отечественных пленках диффузирующих компонент [2, 3].

Первые маскированные пленки ДС-5 и ЛН-5 были выпущены промышленностью в 1962—1963 гг.

Так как вследствие особенностей химического строения окрашенные маскирующие компоненты менее активны, светочувствительность пленок первых лет выпуска была около 16 ед. ГОСТа. В последующие годы в эти пленки был введен ряд усовершенствований: улучшены оптическая сенсибилизация слоев и противореальная защита, уточнено маскирование цветоделенных изображений в нижнем и среднем слоях и несколько снижена толщина эмульсионных слоев.

В настоящее время советская промышленность выпускает маскированные пленки ДС-5М (рис. 2) для дневного света и ЛН-5М — для света ламп накаливания со светочувствительностью 32 ед. ГОСТа при проявлении до $\gamma=0.6-0.65$.

Опыт съемки ряда кинофильмов подтвердил существенные цветофотографические преимущества маскированных пленок этого типа, в связи с чем выпуск немаскированных цветных кинопленок практически прекращен.

Сравнительные испытания маскированных цветных негативных кинопленок отечественного производства и негативной пленки Истманколор, проведенные в наших лабораториях и в некоторых лабораториях США и Англии, показали, что негативы на пленке тип ДС-5 обеспечивают высококачественную цветопередачу. С них может успешно осуществляться печать фильмокопий на пленках фирмы Kodak и других фирм.

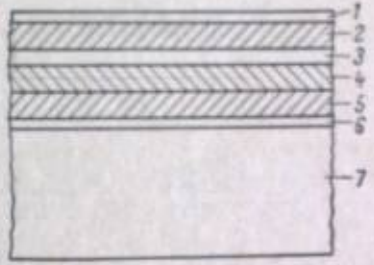


Рис. 2. Структура цветной негативной пленки ДС-5М.

1 — защитный слой; 2 — светочувствительный эмульсионный слой; 3 — желтый фильтровый слой; 4 — желтозеленочувствительный эмульсионный слой; 5 — красный фильтровый слой; 6 — краснорезонный эмульсионный слой; 7 — противореальный подложка.

Сказанное не означает, что по характеру цветопередачи отечественные негативные кинопленки полностью идентичны с пленками Истманколор (табл. 2). Сравнение характера маскирования в пленках обоих типов показывает, что пленка Истманколор маскирована более точно, дает возможность правильное воспроизводить некоторые цветовые оттенки, но дает повышенную насыщенность цветов. Пленки же ДС-5М и ЛН-5М дают менее «подчеркнутые» цвета, чем пленки Истманколор.

Как в Советском Союзе, так и на фирме Kodak продолжают работы по изысканию условий лучшего цветовоспроизведения, но здесь, очевидно, трудно найти однозначное решение, так как, помимо строгих требований точности цветной репродукции, немалую роль играют и художественные вкусы создателей и зрителей кинофильмов.

Советская химико-фотографическая промышленность и некоторые зарубежные фирмы выпускают негативные цветные пленки двух типов, сбалансированные для съемок при освещении с источниками света разной цветовой температурой. Фирма Kodak и ряд других производят лишь один тип пленки, сбалансированный, как правило, для съемок при источнике света с $T_{\text{ис}} = 3200^\circ \text{K}$; для съемок при дневном свете применяется корректирующий светофильтр (со снижением светочувствительности примерно в 1.5 раза).

Наличие лишь одного типа пленки имеет определенные преимущества как для потребителя, так и производителей пленки. В Советском Союзе успешно проведены опытные съемки нескольких фильмов с применением только пленки тип ЛН-5 («Встреча на переправе», «Операция «Ы», «Песбарбос», «Выстрел» и др.).

Сравнительные данные по характеристикам светочувствительности пленки «Спектр» (тип 5) и «Спектр» (тип 7) с характеристиками пленки «Спектр» (тип 1) и «Спектр» (тип 3).

Положительные данные свидетельствуют о том, что пленка «Спектр» (тип 7) имеет лучшие характеристики светочувствительности и контрастности по сравнению с пленкой «Спектр» (тип 1) и «Спектр» (тип 3).

Таблица 2

Сравнительные данные по характеристикам светочувствительности пленки «Спектр» (тип 7) и «Спектр» (тип 1) и «Спектр» (тип 3) (тип 5).

Средняя светочувствительность	Контрастность		
	тип 7	тип 1	тип 3
Контрастность 5:1			
Средняя светочувствительность	0,000	0,000	0,000
Средняя светочувствительность	0,000	0,000	0,000
Контрастность 10:1			
Средняя светочувствительность	0,000	0,000	0,000
Средняя светочувствительность	0,000	0,000	0,000
Контрастность 20:1			
Средняя светочувствительность	0,000	0,000	0,000
Средняя светочувствительность	0,000	0,000	0,000

Данные по контрастности и светочувствительности пленки «Спектр» (тип 7) по сравнению с пленкой «Спектр» (тип 1) и «Спектр» (тип 3) (тип 5) свидетельствуют о том, что пленка «Спектр» (тип 7) имеет лучшие характеристики светочувствительности и контрастности по сравнению с пленкой «Спектр» (тип 1) и «Спектр» (тип 3).

Помимо того, пленка «Спектр» (тип 7) имеет лучшие характеристики светочувствительности и контрастности по сравнению с пленкой «Спектр» (тип 1) и «Спектр» (тип 3).

Сравнительные данные по характеристикам светочувствительности пленки «Спектр» (тип 7) и «Спектр» (тип 1) и «Спектр» (тип 3) (тип 5) свидетельствуют о том, что пленка «Спектр» (тип 7) имеет лучшие характеристики светочувствительности и контрастности по сравнению с пленкой «Спектр» (тип 1) и «Спектр» (тип 3).

нального расположения слоев в пленке, уменьшения светорассеяния в эмульсионных слоях и улучшения противореальной защиты (табл. 3). Фирма Кодак уже в первой, выпущенной в 1950 г., позитивной пленке тип 5381 осуществила наиболее рациональное расположение светочув-

Таблица 3

Цветные позитивные киноплёнки

Тип пленки	Расположение слоев	S (на светофильтровой пластине)	τ	D, мм ⁻²				Толщина эмульсионных слоев, мк
				общая	верхнего слоя	среднего слоя	нижнего слоя	
СССР								
ЦП-8	Традиционное	>0,3	3±0,3	100	-	-	-	-
ЦП-7	Измененное	>0,1	3±0,3	200	26	35	50	-
Кодак								
Истмоколор-позитив тип 5385	Измененное	0,4-0,5	3,0-3,5	20	26	20	20	16
АГФА-Генерт								
Геликолор-позитив тип 953	Измененное	0,4-0,5	3,0-3,5	26	26	20	20	17
Афаколор-позитив тип S	Традиционное	Без светофильтра 1,0	3,0-3,5	25	26	20	20	14
Афаколор-позитив тип S 3	Измененное	Без светофильтра 0,2-0,6	3,0-3,5	20	26	20	20	12
ОРВО								
РС-7	Традиционное	0,6-0,7	3,0	100	25	40	20	12
РС-9	Измененное	0,2-0,3	3,5	10	26	20	20	12
Ферранна-МММ								
Ферранноколор-позитив	Измененное	Без светофильтра 0,6-1	3,5	20	26	20	20	12
Будни-Фильм								
Будниколор-позитив тип 8917	Измененное							

Характеристики аналогичны характеристикам пленки Истмоколор 5385

ствительных слоев: верхний — желточувствительный с «красной» компонентой, средний — красочувствительный с «голубой» компонентой, нижний — синечувствительный с «зеленой» компонентой. Пленка была сбалансирована для печати с маскированным негативом на пленку тип 5247. В 1953 г. она была заменена пленкой тип 5382 (и 7382 — 16 мм) принципиально такого же строения, но с улучшенной резкостью и некоторым изменением цвета образующихся красителей (пара к пленке тип 5248). Светочувствительность этой пленки была очень низкой.

В 1958 г. запущена новая пленка тип 5385 (пара с пленкой тип 5384, рис. 3), в которой без существенного изменения зернистости светочувствительность повышена в 4 раза (0,4—0,5 от ГОСТа). Этот тип пленки производится фирмой и в цветном варианте. Обширные гаммы экспозиционных слоев составляет 10—12 мк. Светоувствительные слои прокрашены фотолетом и азокетонами, включая синие-фиолетовый спектр, с обратной стороны основы пленки черной пленкой противосветостойкий слой. По сравнению с предыдущей пленкой 5382 изменены составы и структура светочувствительных слоев, структура основы пленки, структура защитного слоя, структура подложки и структура черной пленки. Коэффициент контрастности



составляет 20×10^3 для пленки тип 5385 и 25×10^3 для пленки тип 5384. Структура пленки тип 5385 и пленки тип 5384

в последние годы осуществляем разработку светочувствительных пленок, имеющих повышенную контрастность и резкость изображения. Для этого используются различные системы слоев, включая синие-фиолетовый спектр, с обратной стороны основы пленки черной пленкой противосветостойкий слой. По сравнению с предыдущей пленкой 5382 изменены составы и структура светочувствительных слоев, структура основы пленки, структура защитного слоя, структура подложки и структура черной пленки. Коэффициент контрастности

составляет 20×10^3 для пленки тип 5385 и 25×10^3 для пленки тип 5384. Структура пленки тип 5385 и пленки тип 5384

в последние годы осуществляем разработку светочувствительных пленок, имеющих повышенную контрастность и резкость изображения. Для этого используются различные системы слоев, включая синие-фиолетовый спектр, с обратной стороны основы пленки черной пленкой противосветостойкий слой. По сравнению с предыдущей пленкой 5382 изменены составы и структура светочувствительных слоев, структура основы пленки, структура защитного слоя, структура подложки и структура черной пленки. Коэффициент контрастности

составляет 20×10^3 для пленки тип 5385 и 25×10^3 для пленки тип 5384. Структура пленки тип 5385 и пленки тип 5384

в последние годы осуществляем разработку светочувствительных пленок, имеющих повышенную контрастность и резкость изображения. Для этого используются различные системы слоев, включая синие-фиолетовый спектр, с обратной стороны основы пленки черной пленкой противосветостойкий слой. По сравнению с предыдущей пленкой 5382 изменены составы и структура светочувствительных слоев, структура основы пленки, структура защитного слоя, структура подложки и структура черной пленки. Коэффициент контрастности

градация и цветопередача при печати с маскированных негативов и пр.). Однако она имела невысокую светочувствительность, резкость получаемых позитивов была недостаточной, что не соответствовало принципиальным возможностям, связанным с указанным расположением слоев. Поэтому в настоящее время проводится усовершенствование пленки, после чего следует ожидать значительного расширения ее производства.

Массовые тиражи фильмов, расширяющийся международный обмен кинофильмами и выявившаяся в последние годы тенденция производства кинофильмов в различном формате вызывают необходимость в хорошо налаженном процессе контрастирования.

В СССР в течение длительного периода для этой цели применялись обрабатываемые дубль-негативные киноплёнки, выпускаемые фабрикой ОРВО в Вольфене (ГДР), сначала DC-1, а в последнее время DC-2, с маскирующей «шурнирной» компонентой. Способ контрастирования кинонегативов на обрабатываемой пленке имеет определенные достоинства: относительную простоту, одностадийность и др. Однако вследствие ряда недостатков применяемых пленок (малая фотографическая ширина, невольное маскирование) и вынужденной печати через основу он не дает хорошего воспроизведения негатива как по цветопередаче, так и по резкости изображения. Вследствие этого в течение ряда лет ведется разработка других способов контрастирования и соответствующих киноплёнок.

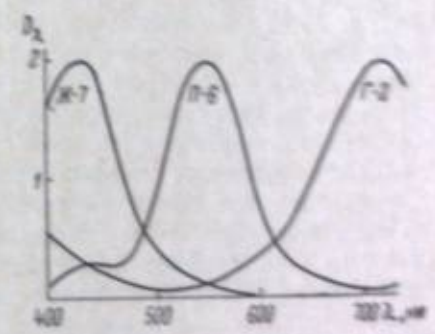


Рис. 4. Кривые спектрального пропускания красителей цветного пропускания, образующихся из компонент Ж-7, П-6 и Г-2.

В 1958 г. были разработаны киноплёнки для так называемого процесса раздельного цветного контрастирования, при котором с цветного негатива печатью со светофильтрами получают три черно-белых цветоделенных позитива, а с них последовательной печатью на цветную пленку — совмещенный цветной дубль-негатив.

Для получения цветоделенных позитивов выпускается мелкозернистая пленка с высокой разрешающей способностью — «дубль-позитив цветоделительный». Сенситизация этой пленки отвечает условиям наилучшего получения цветоделенных изображений с цветного негатива (максимум спектральной чувствительности 440, 540 и 690 нм). Для изготовления цветных дубль-негативов выпускалась пленка КП-3 со специальным строением светочувствительных слоев: нижний — красочувствительный с «голубой» с «зеленой» компонентой, средний — зеленочувствительный с «шурнирной» компонентой, верхний — синечувствительный с «шурнирной» компонентой (маскирующей). При печати цветоделенных изображений с соответствующими зональными светофильтрами получалось оптимальное расположение их в дубль-негативе.

Контрастирование с применением этих пленок давало хорошие результаты. Однако вследствие значительной сложности и длительности процесса и необходимости особо прецизионной копировальной аппаратуры оно не нашло широкого применения. Пленка КП-3 в настоящее время не выпускается. Однако не исключено, что в дальнейшем в определенном масштабе раздельное контрастирование будет применяться с использованием пленки типа КП-4.

Весьма заманчивым для кинематографии является осуществление прямого цветного контратипирования в две стадии (по типу черно-белого процесса) с получением цветного промежуточного позитива и печатью с него дубль-негатива. Эта схема неоднократно обсуждалась в литературе, и подчеркивалось, что наличие двух дополнительных стадий цветоделения с получением цветных изображений должно приводить к значительным цветовым и градационным искажениям и потере резкости изображения. Осуществление такого процесса с удовлетворительными результатами возможно лишь при применении мелкозернистой цветной пленки с исключительно хорошей градационной характеристикой, точным маскированием и высокой резкостью изображений. Разработка такого процесса контратипирования и соответствующей цветной пленки ведется в СССР в последние годы. С 1965 г. промышленность приступила к серийному выпуску цветной контратиповой пленки КИ-4, применяемой для обеих стадий процесса. Такая пленка с обычным расположением мелкозернистых эмульсионных слоев содержит маскирующие «пурпурную» и «голубую» компоненты и имеет следующие основные фотографические характеристики: светочувствительность — около 1.0 и коэффициент контрастности (по трем слоям) — около 1. Эта пленка практически применена при контратипировании ряда фильмов. Однако по своим фотографическим свойствам (в частности, из-за недостаточной большой фотографической широты и резкости) она еще не дает изображения высокого качества, особенно при контратипировании негативов ширококрасных фильмов. Применение этой пленки вызывает существенные технические трудности, и в настоящее время осуществляется ее дальнейшее совершенствование.

В капиталистических странах производство кинопленок для цветного контратипирования осуществляет лишь фирма Кодак. С начала производства негативно-позитивного комплекта цветных кинопленок (1950 г.) эта фирма выпустила и пленки для отдельного цветного контратипирования. Для получения черно-белых цветоделенных промежуточных позитивов выпускалась мелкозернистая пленка с прокрашенным эмульсионным слоем — тип 5216 (в последние годы заменена близкой по свойствам пленкой тип 5235). Совмещенный цветной дубль-негатив получали на маскированной дубль-негативной пленке тип 5245 с указанным выше специальным строением слоев.

При проведении контратипирования на особо прецизионной аппаратуре эти пленки позволяли получать высококачественные изображения. Однако вследствие отмеченной большой сложности такой процесс контратипирования применяло лишь ограниченное число лабораторий и цветное контратипирование в течение длительного времени фактически не имело широкого распространения.

Продолжительное время фирма Кодак разрабатывала пленку для прямого контратипирования и в 1957 г. впервые выпустила пленку Истманколор Интермедийт тип 5253.

В течение нескольких лет шло освоение процесса прямого контратипирования кинолабораториями, сопровождавшееся совершенствованием этой пленки. Становление ее завершилось примерно в 1961—1962 гг. и в настоящее время пленка Истманколор Интермедийт выпускается предприятиями фирмы Кодак в США, Англии и Франции. Пленка имеет тонкие прокрашенные эмульсионные слои общей толщиной 18 мк, два из которых содержат маскирующие компоненты. Противоореольная защита осуществляется черным противоореольным слоем. Фотографические свойства пленок, выпускаемых тремя предприятиями, несколько различаются между собой.

Контратипы, получаемые на указанной пленке, имеют хорошие цветофотографические свойства. Неизбежное при контратипировании ухудшение цветовоспроизведения и резкости изображения находится на вполне приемлемом уровне.

Так, по данным Крейна [4], оценившего резкость изображений, получаемых в различных цветофотографических процессах, с помощью так называемого коэффициента остроты воспроизведения модуляции системы — $SMT A_c$ (где, по оценке автора, 100 является исключительно высоким показателем, а 70 — еще приемлемым) — при печати на пленку тип 5385 с 35-миллиметрового негатива на пленке тип 5251 величина $SMT A_c$ в позитивном изображении составляла 94.7, а при контратипировании с применением пленки Интермедийт — 91.5.

Процесс прямого контратипирования на пленке Истманколор Интермедийт в настоящее время является практически единственным, применяемым кинолабораториями капиталистических стран. Лишь в редких случаях применяют отдельное контратипирование (некоторые специалисты считают, что оно дает лучшее цветовоспроизведение), причем совмещенный цветной дубль-негатив получают также на пленке тип 5253.

Обращаемые цветные кинопленки. Цветные кинопленки этого типа выпускают во многих странах и в разнообразном ассортименте (табл. 4). Их широко применяют кинолюбители, когда достаточно иметь лишь оригинальное изображение, и в тех случаях, когда нужно небольшое число дубликатов. Общеизвестно, что оригинальные обращенные цветные изображения отличаются особо высокими цветофотографическими характеристиками.

При необходимости тиражирования кинофильма с обращенного оригинального изображения встречается ряд затруднений. Так, в обращаемых пленках не может быть осуществлена цветовая коррекция с применением внутреннего маскирования; для непосредственного получения копий требуется также обращаемая пленка, процесс обработки которой значительно более сложен, чем позитивной; при копировании труднее получить правильное воспроизведение градационных и цветовых характеристик. Вследствие этого в профессиональном кинематографе (особенно в художественной кинематографии на 35- и 70-миллиметровых пленках) предпочитают негативно-позитивный процесс.

Однако в последние годы, особенно в связи с большим развитием нетеатрального кинематографа (учебные, видовые, научно-популярные, технические и другие кинофильмы) и цветного телевидения, обращаемые кинопленки все шире и шире применяются и для профессиональных съемок цветных кинофильмов. Ряд ведущих фирм включает их в ассортимент кинопленок для профессионального кинематографа.

По принципу получения цветных изображений обращаемые кинопленки можно разделить на две большие группы: обрабатываемые в проявляющих растворах с диффундирующими цветными компонентами и сохраняющие в эмульсионных слоях закрепленные (защищенные или недиффундирующие) цветные компоненты и обрабатываемые проявителями с цветным проявляющим веществом.

Пленки первой группы выпускаются рядом фирм с чувствительностью 10—30 ед. ГОСТа. Обработка их производится в большинстве фирмами-изготовителями или в специальных лабораториях. Эти пленки позволяют получать яркие, весьма насыщенные цветные изображения и в основном применяются для индивидуальных съемок. Обращает внимание выпуск фирмой Кодак в последние годы нового типа пленки Кодахром II, обработка которой, по-видимому, отличается от известных процессов с селективным засвечиванием эмульсионных слоев и последовательным цветным проявлением.

Таблица 3

Собирательный	Тип пленки	Светочувствительность, эвп	
		при нормальном освещении	при длительном освещении

C. дублирование оригинальных снимков

Собирательный (США)	Экспонактор 11 Экспонактор 12	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 11 Экспонактор 12 Экспонактор 13	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 11 Экспонактор 12	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 11 Экспонактор 12	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 11 Экспонактор 12	1000	1000

C. Аппараты, применяемые сейчас

Собирательный (США)	Экспонактор 11	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 12	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 13	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 14	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 15	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 16	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 17	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 18	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 19	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 20	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 21	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 22	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 23	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 24	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 25	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 26	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 27	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 28	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 29	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 30	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 31	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 32	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 33	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 34	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 35	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 36	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 37	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 38	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 39	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 40	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 41	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 42	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 43	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 44	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 45	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 46	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 47	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 48	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 49	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 50	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 51	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 52	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 53	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 54	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 55	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 56	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 57	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 58	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 59	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 60	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 61	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 62	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 63	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 64	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 65	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 66	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 67	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 68	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 69	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 70	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 71	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 72	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 73	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 74	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 75	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 76	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 77	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 78	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 79	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 80	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 81	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 82	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 83	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 84	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 85	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 86	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 87	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 88	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 89	1000	1000
Собирательный (США)	Экспонактор 90	1000	1000

* Испытания для печати копий.
 ** В скобках — светочувствительность за коррекционным светофильтром для киноплёнки.

Таблица 4 (продолжение)

Фирма-производитель	Тип пленки	Светочувствительность, эвп		$S_{\text{экв}}$, ГСО.Эр. **	$P_{\text{к}}$, мм
		нормальное	длительное		
Аксел (США)	Акселором: П/30 тип: 2311 (16 мм) и 3211 (35 мм)	+	+	45	75
	Акселором: П/100 тип: 2210 (16 мм), 3210 (35 мм) и 7210 (70 мм)	+	+	90 (30) 90 (70)	—
	Акселором: П/100	+	+	90 (30) 90 (70)	—
	Акселором: П/200 тип: 2230, 3230 и 7230	+	+	180 (50)	60
	Акселором: Ультрахром тип: 2250, 3250 и 7250	+	+	300	—
	Акселором для дублирования *	+	+	—	—

Для профессиональных целей чаще применяется пленка этого типа. В ассортименте фирмы (КНИ), АЛФА-Ланер, Кодак, Аксел и другие есть не только пленки этого типа. Ассортимент пленок в последние годы расширяется, причем, помимо обычных выпускаемых пленок относительно невысокой светочувствительности, производится пленки и в железе высокой чувствительности. Так, (КНИ) в 1965 г. выпускает пленку УП-21 (около 90 эвп. П(КС)а); фирма Аксел в 1963 г. имеет серию 40-5 пленок с чувствительностью от 50 до 250 АСА, причем агрегативная чувствительность последней при форсированной обработке, в основном с изменением условий прорыва проявления, может быть доведена до 800 АСА (естественно, с ухудшением качества изображения). Интересно отметить, что эти киноплёнки выпускаются во всех размерах: 16, 35 и даже 70 мм.

Фирма Кодак в 1963 г. имеет в ассортименте пленку Экстахром MS средней чувствительности (66 АСА) и продолжает совершенствовать пленки высокой чувствительности Экстахром ER (125—160 АСА). В 1966 г. фирма сообщила, что зернистость пленок этого типа, которая ранее была очень высокой, существенно снижена; чувствительность пленок типа ER также может быть повышена в 2—3 раза при форсированных режимах обработки.

Все крупные фирмы, помимо обрабатываемых пленок для съемки, выпускают и обрабатываемые пленки для получения с них копий. Как указывалось выше, здесь речь идет, как правило, не о массовом тиражировании, а о получении нескольких дубликатов.

В кинематографии, в частности США, обрабатываемые пленки применяются в подавляющем большинстве тех случаях, когда съемка производится на 16-миллиметровую пленку (заметьте, что на рынке в США почти нет 16-миллиметровых негативных цветных киноплёнок, так как основная фирма Кодак не выпускает пленку Истамиколор тип 5251 в размере менее 35 мм!). Это имеет место при производстве большого количества нетеатральных, телевизионных, учебных и других фильмов.

Для съемки применяется пленка Экстахром коммерческая тип 7255. Более светочувствительные пленки использовались лишь в тех случаях, когда к этому вынуждают неблагоприятные условия съемки. Возможно, что в связи с продолжающимся улучшением структурных характеристик последних они будут применяться в больших масштабах.

Н. В. ТРОФИМОВА

О ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ КИНОПЛОНОК В США

В июле 1964 г. делегация советских специалистов в составе С. А. Бонгарда, В. Г. Рудакова и Н. В. Трофимовой посетила кинопредприятия Соединенных Штатов Америки, где познакомилась с состоянием обработки киноплёнок, развитием кинотехники, видами кинематографа, ассортиментом киноплёнок и новыми направлениями в кинопромышленности США.

В настоящем сообщении даются лишь краткие сведения о технологии обработки киноплёнок в США на основе обобщения материалов ряда крупных кинолабораторий, которые посетила делегация.

ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЕКУЩЕГО МАТЕРИАЛА И МАССОВЫХ ФИЛЬМОКОПИЙ В КИНОЛАБОРАТОРИЯХ США

Делегации была предоставлена возможность посетить кинолаборатории «Дженерал-фильм», «Консолидейтед», «Метро Голдвин Майер» и «Делакс» — в Голливуде, лабораторию «Колбурн» — в Чикаго и лабораторию «Мувиленд», «Шат» и «Синемагнетикс» — в Нью-Йорке.

Кинолаборатории принимают на договорных началах заказы на обработку негативов, текущую и массовую печать позитивов. Многие кинолаборатории выпускают приблизительно до 100 млн поз. и фильмокопий в год («Мувиленд», «Шат» и др.), по существу являясь фабриками массовой печати.

Обработка текущего позитива, массовых фильмокопий для коммерческого проката и фильмокопий для телевидения производится на одном и том же производном оборудовании.

Производное оборудование

Большинство производных машин сконструированы и изготовлены кинолабораториями, их эксплуатировавшими. Это главным образом машины общего назначения типа большой длины, расположенные в двух стелах длиной, разделенные на темную и светлую части, многосветловые (до 10—14 пеллет на одной оси). Бакки высотой 2,7—3,0 м изготовлены из нержавеющей стали, установлены над уровнем пола в рабочем помещении не более чем на 0,8 м. Коммуникация циркуляционных световых машин не более чем на 0,8 м. Коммуникация циркуляционных световых машин не более чем на 0,8 м. Коммуникация циркуляционных световых машин не более чем на 0,8 м.

Имеется производное оборудование типа с зубчатыми барабанами, причем машины функционального типа получают довольно широкое применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Бонгард, С. А. Бонгард. Кинопроизводство. Изд. М.: М. 1964.
2. В. Г. Рудаков, Н. М. Кичинский, Ю. В. Виноградов. Технология кинофильма. 1962. М. 12.
3. В. Г. Рудаков, Ю. В. Виноградов, Н. М. Кичинский. М. П. Нордманский. Технология кинофильма. 1962. № 9.
4. E. H. Stone, JSMPTB, 1964, 73, 643.

В отличие от всех обрабатываемых пленок, на которых получают цветные изображения, предназначенные в первую очередь для непосредственного рассматривания (проецирования), на пленке Эктахром коммерческой получают малоконтрастные изображения, предназначенные лишь для получения с них копий. Для этой цели применяют процесс контрастирования с использованием специальной цветной маскированной дубли-

Таблица 5

Относительная резкость цветного изображения

Тип пленки и процесса	SMT Ac
Истманколер-негатив (35 мм) — контактная печать на пленке Истманколер-позитив (35 мм)	94.7
Кодахром П-живо (16 мм)	93.5
Истманколер-негатив (35 мм) — контактное копирование на пленке Интермедийт (35 мм) — печать на пленке Истманколер-позитив (35 мм)	91.5
Кодахром П (16 мм) — Интернегатив (35 мм) — Истманколер-позитив (35 мм)	91.4
Эктахром коммерческая (16 мм)	87.8
Эктахром коммерческая (16 мм) — Интернегатив (35 мм) — Истманколер-позитив (35 мм)	86.5
Эктахром коммерческая (16 мм) — обрабатываемая для копирования (16 мм)	85.0
Эктахром коммерческая (16 мм) — Интернегатив (16 мм) — Истманколер-позитив (16 мм)	83.9
Эктахром ER (16 мм)	81.9

данные табл. 5, содержащей величины SMT Ac, приведенные в упоминавшейся выше статье Крейна.

Советская кинопленочная промышленность выпускает в настоящее время два типа обрабатываемых цветных кинопленок — ЦО-2 и ЦО-3 — с чувствительностью 16—32 ед. ГОСТа (16- и 8-миллиметрового размера). Ведутся работы по расширению ассортимента таких пленок; в частности, подготавливается выпуск пленок повышенной светочувствительности и пленки для печати копий.

В статье использованы некоторые результаты испытания кинопленок в НИКФИ и данные, приведенные в каталогах и рекламных сообщениях фирм-изготовителей кинопленок.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. С. Чельцов, С. А. Бонгард. Цветное проявление. Изд. «Искусство», М., 1958.
- [2] А. Н. Иорданский, И. М. Клинический, Ю. Б. Виленский. Техн. кино и телевид., 1961, № 12.
- [3] З. К. Авербух, Ю. Б. Виленский, И. М. Клинический, А. Н. Иорданский. Техн. кино и телевид., 1962, № 9.
- [4] E. M. Stane, JSMPTE, 1964, 73, 643.

негативной пленки Истманколер Интернегатив (тип 5270—35 мм, 7270—16 мм). Это низкочувствительная малоконтрастная пленка с хорошей разрешающей способностью и малой зернистостью. Расположение эмульсионных слоев — традиционное. На этой пленке получают 16- или 35-миллиметровые (оптическая печать) промежуточные негативы и с них ведут печать копий на обычную цветную позитивную пленку, например на Истманколер-позитив. Как 16-, так и 35-миллиметровые фильмокопии имеют вполне удовлетворительную цветопередачу и приемлемую резкость.

Представление об относительной резкости цветного позитивного изображения, получаемого на различных пленках и в различных процессах фирмы Кодак, дают

Н. В. ТРОФИМОВА

О ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ КИНОПЛЕНОК В США

В июле 1964 г. делегация советских специалистов в составе С. А. Бонгарда, В. Г. Рудакова и Н. В. Трофимовой посетила кинопредприятия Соединенных Штатов Америки, где познакомилась с состоянием обработки кинопленок, развитием кинотехники, видами кинематографа, ассортиментом кинопленок и новыми направлениями в кинопромышленности США.

В настоящем сообщении даются лишь краткие сведения о технологии обработки кинопленок в США на основе обобщения материалов ряда крупных кинолабораторий, которые посетила делегация.

ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЕКУЩЕГО МАТЕРИАЛА И МАССОВЫХ ФИЛЬМОКОПИЙ В КИНОЛАБОРАТОРИЯХ США

Делегации была предоставлена возможность посетить кинолаборатории: «Дженерал-филм», «Консолидейтид», «Метро Голдвин Майер» и «Делакс» — в Голливуде, лабораторию «Колбурн» — в Чикаго и лабораторию «Мувилэб», «Патэ» и «Синемагнетикс» — в Нью-Йорке.

Кинолаборатории принимают на договорных началах заказы на обработку негативов, текущую и массовую печать позитивов. Многие кинолаборатории выпускают приблизительно до 100 млн поз. м фильмокопий в год («Мувилэб», «Патэ» и др.), по существу являясь фабриками массовой печати.

Обработка текущего позитива, массовых фильмокопий для коммерческого проката и фильмокопий для телевидения производится на одном и том же проявочном оборудовании.

Проявочное оборудование

Большинство проявочных машин сконструированы и изготовлены кинолабораториями, их эксплуатирующими. Это главным образом машины обычного бачного типа большой длины, расположенные в двух этажах здания, разделенные на темную и светлую части, многонетельные (до 10—14 петель на одной оси). Баки высотой 2.7—3.0 м изготовлены из нержавеющей стали, установлены над уровнем пола в рабочем помещении не более чем на 0.8 м. Коммуникации циркуляционных систем и вспомогательное оборудование расположены на нижнем этаже, под проявочными машинами.

Имеются проявочные машины фрикционного типа и с зубчатыми барабанами, причем машины фрикционного типа получили довольно ши-

рокое распространение. Для удобства зарядки машины пленкой, а также профилактической чистки тракта и баков машины весь лентопротяжный тракт поднимается вверх (по секциям) с помощью гидравлического или электрического элеватора.

Верхние ролики тракта расположены либо над уровнем раствора примерно на 15—20 см, либо полностью погружены в растворы, что исключает частичное проявление в воздухе и связанную с этим неравномерность проявления (полосатость). Однако, по мнению американских специалистов-обработчиков, для позитивных процессов, проходящих в машинах с большими скоростями передвижения пленки (3000—5000 м/час), погружение всего тракта в растворы существенного влияния на качество продукции не оказывает.

Подача обрабатываемых растворов на обрабатываемую в машине пленку осуществляется в основном струями под уровнем раствора, подаваемыми через сопла. По высоте каждой петли расположены 3—4 пары сопел с обеих сторон пленки. Промывка пленки везде душевая двусторонняя (душевые «ножи»).

Сушильные устройства машин встречаются двух типов: старые системы с очень длинным сушильным шкафом, с подачей воздуха прямотоком (вход — в начале шкафа и забор — в конце по ходу пленки) и мягким режимом сушки ($T_{\text{возд}} = +26 \div 28^\circ \text{C}$; $\varphi = 60 \div 75\%$) и новые системы интенсифицированной сушки пленки с сушильными шкафами значительно меньших габаритов, с подачей воздуха с температурой $+37 \div 38^\circ \text{C}$ на пленку со стороны эмульсии струями через сопла.

В новых сушильных шкафах имеются распределяющие воздух короба с круглыми ($d=2$ мм) отверстиями или щелями ($l=30$ мм), расположенными в несколько рядов против петель пленки. В некоторых лабораториях применяется комбинированное расположение отверстий и щелей в распределительных коробах. Специалисты кинолабораторий отдадут явное предпочтение новому интенсивному методу сушки пленки и на старых проявочных машинах производят замену сушильных шкафов. В сушильных шкафах широко применяются валики, обтянутые фланелью и предназначенные для удаления водяных капель со стороны основы.

В темной части проявочные машины имеют загрузочное устройство (шкаф высотой до 3—3,5 м), позволяющее производить скрепление пленки без остановки машины.

Проявочные машины нового типа, так называемые струйные (обработка в струях растворов, без заполнения баков растворами), широкого применения в лабораториях США не получили. Специалисты кинолабораторий считают, что струйный метод обработки пленки имеет преимущества перед обычным главным образом из-за устранения различных эффектов неравномерности проявления (полосатости, эффекта смежных мест и т. д.). Но этот метод неэкономичен вследствие большого расхода проявителя, из-за повышенной окисляемости его. Поэтому применение струйного метода считают целесообразным только для обработки черно-белого негатива и дубль-негатива. Скорости продвижения пленки в машине при обработке этих материалов сравнительно малы (не более 2000 м/час), и поэтому важно создать турбулентное движение растворов относительно пленки, чтобы обеспечить максимальную равномерность обработки.

Применение струйного метода при проявлении черно-белого позитива считают нецелесообразным, так как скорости продвижения позитивной кинопленки в проявочной машине достаточно высокие (~ 5000 м/час), что и создает турбулентное перемешивание раствора.

Для цветных процессов обработки применение струйного метода считается нереальным из-за малого содержания в проявителе сульфита, что

приводит к очень большим потерям проявителя вследствие быстрой его окисляемости. Проявочные машины струйного типа применяются в лаборатории «Дженерал-филм» для обработки 35-миллиметровых черно-белых негативов и дубль-негативов и в лаборатории «Консолидейд» для обработки 35- и 16-миллиметровых черно-белых негативов.

Режимы химико-фотографической обработки кинопленок

В лабораториях при обработке каждого вида пленки строго придерживаются рецептуры и всех рекомендаций, данных фирмой-изготовителем этой пленки. При нарушении рекомендаций поставщика пленок не принимают никаких претензий. Основной поставщик кинопленки — фирма

Режимы химико-фотографической обработки цветных кинопленок

Операция	Кинопленка			
	негативная 5251	Интермедиэйт 5253/7253	Интернегатив 5270/7270	цветная позитивная 5385/7385
Предварительная размочка ($21 \pm 1^\circ \text{C}$), сек.	10	10	10	10
Душевая промывка ($21 \pm 3^\circ \text{C}$), сек.	10—20	10—20	10—20	10—20
Цветное проявление ($21 \pm 0.1^\circ \text{C}$), мин.	12	6	6	14
Душевая промывка ($21 \pm 3^\circ \text{C}$), сек.	10—20	10—20	10—20	10—20
Первое фиксирование ($21 \pm 1^\circ \text{C}$), мин.	4	4	4	4
Промывка ($21 \pm 3^\circ \text{C}$), мин.	4	4	4	4
Отбеливание ($21 \pm 1^\circ \text{C}$), мин.	8	8	8	8
Промывка ($21 \pm 3^\circ \text{C}$), мин.	4	4	4	2
Проявление фонограммы, сек.	—	—	—	10—20
Промывка ($21 \pm 3^\circ \text{C}$), сек.	—	—	—	10—30
Второе фиксирование ($21 \pm 1^\circ \text{C}$), мин.	4	4	4	4
Промывка ($21 \pm 3^\circ \text{C}$), мин.	7	7	7	7
Стабилизирующая ванна, сек.	60	60	60	5—10
Душевая промывка, сек.	1—5	1—5	1—5	—
Обработка в смачивателе, сек.	1	1	1	—
Общая длительность мокрой обра- ботки, мин.	45	39	39	45
Сушка, мин.	15—20	15—20	15—20	15—20

Кодак — осуществляет тщательный контроль процессов обработки на всех предприятиях, потребляющих ее пленку.

Режимы химико-фотографической обработки цветных пленок этой фирмы приведены в таблице. На рисунке дана схема проявочной машины для обработки цветной позитивной кинопленки.

Ниже приводятся скорости продвижения кинопленок в проявочных машинах (в пог. м/час).

Черно-белый негатив	2000
» позитив	5000
Цветной негатив 35 мм	2000
» 70 »	800
» позитив 35 »	3000
» 70 »	1200

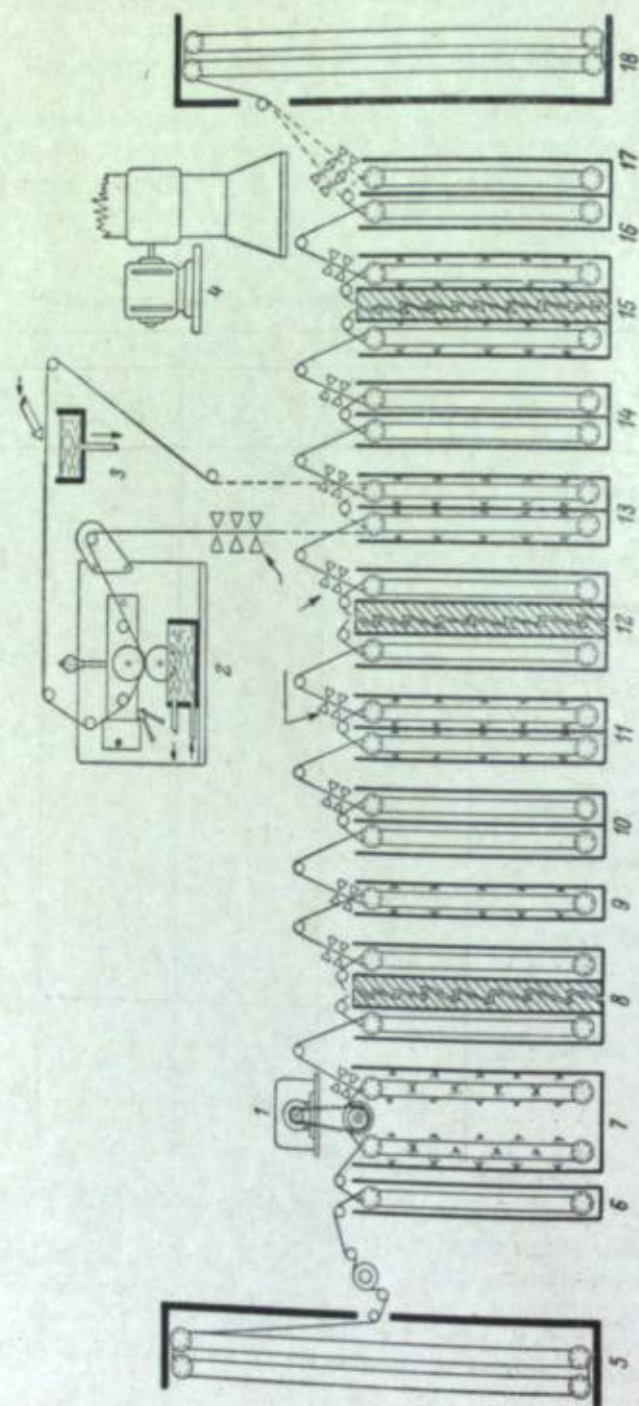


Схема проявочной машины для обработки цветной позитивной пленки.

1 — стиральное устройство с электроприводом; 2 — приставка для ручной обработки фонограммы; 3 — стоки; 4 — инстаустер; 5 — магалин ванна; 6 — предварительная ванночка; 7, 8 — купель промывки; 9 — купель промывки; 10 — первое фиксирование; 11, 12, 13, 14 — промывки; 12 — отбеливание; 14 — второе фиксирование; 16 — стабилизирующая ванна; 17 — ополаскивание; 18 — сушильный шкаф.

В процессе обработки цветных киноленок для предохранения цветного изображения от изменения его первоначального цветового тона применяются стабилизирующие ванны (перед сушкой пленки): для цветного негатива — фосфатная ванна с $pH \approx 7.5$; для цветного позитива — раствор формальдегида.

При проявлении цветного позитива применяется раздельная обработка фонограммы с помощью нанесения вязкого проявителя, приготовляемого по рецепту фирмы Кодак, на участок пленки, где располагается фонограммная дорожка. Для этой цели в светлой части проявочной машины установлено приспособление.

Перед сушкой киноленки в шкафах интенсифицированной сушки производят смачивание ее в растворе поверхностно-активного вещества для предотвращения образования капель на пленке, которые при быстрой сушке обычно дают пятна, заметные при проекции изображения на экране.

Для повышения износостойчивости фильмокопий при проекции в процессе обработки производят парафинирование позитива: после сушки пленка проходит ванночку, в которой с помощью аппликаторного ролика наносится тонкий слой парафина на эмульсионную сторону пленки, после чего позитив снова возвращается в сушильный шкаф для досушки. Как правило, 16-миллиметровые фильмокопии парафинируются по всей поверхности, 35-миллиметровые фильмокопии — только по краям пленки. Состав раствора, применяемого для парафинирования позитива: парафин — 140 ч., трихлорэтилен — 4 ч.

Основные фотографические параметры обработки киноленок

Обработку пленочных материалов во всех лабораториях проводят до следующих значений коэффициента контрастности: по черно-белым пленкам — $\gamma_{\text{neg}} = 0.65 \div 0.70$, $\gamma_{\text{дубль-поз}} = 1.5 \div 1.8$, $\gamma_{\text{дубль-нег}} = 0.65 \div 0.70$ для контактной печати и 0.60 для оптической печати, $\gamma_{\text{поз}} = 2.4-2.5^*$.

Для телевидения $\gamma_{\text{поз}}$ поддерживают ниже (~ 2.0), при этом текущая печать позитива производится для кино и телевидения до одного значения γ , равной 2.4—2.5, а при печати коммерческого позитива регулируют значение γ изменением времени проявления.

По цветным пленкам $\gamma_{\text{neg}} = 0.60 \div 0.65$, $\gamma_{\text{дубль-поз}}$ и $\gamma_{\text{дубль-нег}} = 1.0$, $\gamma_{\text{поз}} = 3.0 \div 3.5$.

Раздельная обработка фонограмм цветных фильмокопий проводится до значения плотности $D \approx 1.4$ — для 35-миллиметрового позитива и $D \approx 1.3$ — для 16-миллиметрового позитива при измерениях в инфракрасной зоне спектра (эффективная область чувствительности фотоэлемента кинопроектора). Печать фонограммы при этом проводят в двух верхних слоях позитивной пленки за желтым светофильтром.

Поддержание постоянства и контроль режимов обработки

В процессе химико-фотографической обработки пленок соблюдают высокую стабильность состава обрабатывающих растворов. Это обеспечивается прежде всего применением больших объемов обрабатывающих растворов в циркуляционных системах проявочных машин, что приводит к большой инерционности системы. В позитивных проявочных машинах применяется объединенная для нескольких машин система циркуляции растворов, в которой находится примерно 8000 л проявителя (данные лаборатории «Метро Голдвин Майер»).

Для поддержания постоянства химического состава рабочих растворов в машинах предусмотрено непрерывное дозирование подкрепляющих растворов непосредственно в циркуляционную систему. В качестве дозаторов на всех растворах используются ротаметры. Стекла ротаметров загрязняются незначительно, так как для приготовления всех фотографических растворов применяют умягченную воду.

Доза подкрепляющего раствора установлена опытным путем, и ее не меняют в процессе работы. Если требуется корректировка рабочего раствора по химическому составу, то меняется не доза, а состав подкрепляющего раствора. Когда в проявочной машине идет ракорд, состав пополнителя изменяется: подается раствор с большим содержанием бромидов. Это переключение раствора в ряде лабораторий производится автоматически от соответствующего сигнала с проявочной машины.

Подача подкрепляющих растворов в машины через ротаметры связана с ходом машины: при ее остановке подача растворов автоматически прекращается.

Колебания химического состава рабочих растворов при такой системе не превышает 5%.

Поддержание постоянства температурного режима обрабатываемых растворов осуществляется при помощи теплообменников, представляющих собой змеевик из нержавеющей стали, помещенный в трубу с проточной холодной водой. При необходимости изменения температуры рабочего раствора меняется проток холодной воды в теплообменнике. Контроль и управление температурными режимами растворов производится непрерывно при помощи мостов сопротивления с самозаписывающими устройствами. Температуру рабочих растворов поддерживают с точностью $\pm 0.1^\circ \text{C}$.

Контрольно-измерительная аппаратура температурных режимов технологических растворов, промывной воды и сушильного воздуха всех проявочных машин сосредоточена в одном месте. В большинстве лабораторий для этого оборудована комната, находящаяся под проявочными машинами в непосредственной близости от циркуляционных систем. Сюда же, как правило, выведены манометры, стоящие в циркуляционных системах, и здесь же сосредоточены все ротаметры, дозирующие подкрепляющие растворы. Таким образом, в одной комнате сосредоточен весь контроль технологических режимов работы проявочных машин.

Химическому анализу каждый раствор подвергается один раз в сутки.

В большинстве лабораторий сенситограммы пропускают в негативных машинах через каждый час, в позитивных — через каждые два часа работы. Сенситограммы готовят впрок на две недели. Их печатают на одной оси киноплёнки, отобранной для этих целей, в стандартных режимах, соответствующих сорту пленки, и хранят при 0°F (-18°C).

Перед зарядкой в проявочную машину сенситограмму вынимают из холодильника и выдерживают 20 мин. в комнатных условиях. Вся ось пленки, отобранная для печати сенситограмм, хранится в специальном помещении (складе киноплёнки), где поддерживается температура 10°C , рекомендованная фирмой-изготовителем.

Плотность обработанных в проявочных машинах сенситограмм измеряют денситометром; результаты измерений тщательно регистрируют на графиках для каждой проявочной машины. Колебания по D_s не превышают ± 0.02 .

Кроме такого контроля процесса химико-фотографической обработки, каждая кинолаборатория осуществляет ежемесячно обработку сенситограмм, полученных от фирмы-изготовителя пленки, и направляет их обратно фирме вместе с отобранными в момент обработки фотографическими растворами. Так, фирма Кодак имеет в местах основного потребле-

ния пленки (например, в Голливуде и Нью-Йорке) инспекции, которые ежемесячно рассылают всем кинолабораториям в специальной упаковке экспонированные в эталонном сенситометре на эталонной пленке сенситограммы и темные флаконы для отбора фотографических растворов. По мере получения обработанных сенситограмм и образцов растворов от лабораторий, инспекция проводит измерения плотности сенситограмм эталонным денситометром с построением характеристических кривых, а также полный химический анализ фотографических растворов. Результаты измерений и химического анализа регистрируют в журналах.

Сквозной фотографический контроль

Для стабилизации и контроля всего технологического процесса изготовления фильмокопий, начиная от проявления негатива, печати и проявления промежуточных материалов (дубль-позитивов и дубль-негативов) и кончая печатью и проявлением позитивов для кинопроката, применяют известный у нас метод сквозного фотографического контроля по стандартной шкале.

Стандартная шкала представляет собой снятую на цветную или черно-белую негативную киноплёнку серую таблицу с плотностями полей, соответствующими равными 0, 0.6, 1.2, 1.8. Шкала вклеивается в начало каждого ролика негатива. Если же проводится фотографическая проверка качества грима или декорации, то шкала снимается вместе с декорацией. Шкалу печатают одновременно с изображением, при этом в паспорте на негатив всегда даются одни и те же условия печати шкалы, установленные на контрольной позитивной киноплёнке.

При изготовлении промежуточных позитивов и дубль-негативов проводят измерения плотности шкалы денситометром, определяют копировальные плотности и строят графики воспроизведения шкалы негатива. Измерения плотности осуществляют во всех роликах промежуточных позитивов, дубль-негативов и контрольного позитива. При массовой печати позитивов измерения плотности шкалы проводят выборочно.

Сквозной фотографический контроль в сочетании с контролем печати и обработки по специальным тестам и сенситограммам гарантирует высокое фотографическое качество и воспроизводимость всего технологического процесса печати фильмов.

Приготовление и использование обрабатываемых растворов

Приготовление растворов для химико-фотографической обработки киноплёнки производится строго по рецептуре, рекомендованной фирмой Кодак или другими поставщиками киноплёнки.

Растворы готовятся на умягченной воде, пропущенной через ионообменные смолы. По данным лаборатории «Метро Голдвин Майер», степень жесткости воды после ионообменных колонн снижается примерно с $12 \text{ мг} \cdot \text{экв./л}$ до $0.4 \text{ мг} \cdot \text{экв./л}$.

Приготовленные растворы после химического контроля на соответствие заданной рецептуре перекачиваются через систему с фильтром в напорные баки, откуда они поступают через ротаметры в циркуляционную систему проявочных машин.

В циркуляционной системе, помимо основной линии, имеется отводная линия к фильтру, через которую непрерывно отбирается для фильтрации до 60% рабочего раствора перед поступлением его в проявочную машину. Набивка фильтров меняется, когда падает давление в циркуляционной системе.

в головке для печати изображения может изменяться от 0.5 до 2 дюймов для регулирования экспозиции. Скорость печати около 900 м/час.

Проявление проводится при прохождении пленки по горячему барабану (125—130° С), после чего пленка поступает на охлаждающий барабан и затем в камеру фиксирования, где она подвергается равномерной засветке (с выдержкой, примерно в $2\frac{1}{2}$ раза большей, чем при печати изображения) от ртутной лампы низкого давления мощностью 1200 вт. Смотанная пленка пригодна для немедленного проецирования, но при этом необходимо следить за температурой в кадровом окне проектора.

Пленка обладает разрешающей способностью около 200 мм^{-1} и позволяет получать стабильное и мелкозернистое изображение. Качество фотографии, по утверждению работников фирмы, выше, чем обычной серебряной.

Нам был продемонстрирован ролик фильма, полученного описанным способом. Качество изображения не уступало получаемому на обычной позитивной кинопленке.

Простота способа, отсутствие химико-фотографической обработки, быстрота получения и высокое качество фильмокопий открывают перспективы для внедрения процесса «Метро-Кальвар» в кинематографию.

В настоящее время есть еще ряд неразрешенных технико-экономических вопросов. Технология производства данной пленки еще недостаточно совершенна, процесс дорогостоящий: стоимость фильмокопии составляет 3 цента за фут против обычной 0.5 цента. Контраст позитивного изображения не может регулироваться в процессе получения фильмокопий — он полностью определяется свойствами светочувствительного слоя.

РЕФЕРАТЫ

УДК 77.012

Современные представления о механизме избирательного действия проявителей на фотографические слои. В. И. Шеберстов. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 5—21.

Статья обобщает результаты работ отечественных и зарубежных авторов по вопросу, указанному в названии. Содержание статьи распадается на следующие параграфы: 1) общие сведения о механизме избирательного действия проявителей на фотографические слои; 2) центр проявления как частица гетерогенного катализатора; 3) стадия химической реакции, катализируемая центром проявления; 4) энергия активации фотографического проявления; 5) адсорбционные теории проявления; 6) механизм каталитического действия серебряного зародыша в процессе проявления; 7) стадия формирования серебряного зародыша, индукционный период проявления эмульсионного зерна; 8) механизм избирательного проявления фотографического слоя; 9) отношения между энергией активации и селективностью проявления.

В первом параграфе показано, что рассмотрение механизма избирательного проявления фотографических слоев в значительной степени сводится к истолкованию механизма каталитического действия в процессе проявления серебряных зародышей. В связи с этим значительная часть статьи (§§ 2—6) посвящена детальному рассмотрению механизма каталитического действия серебряных зародышей в процессе проявления. Однако задача исследования этим не ограничивается, так как избирательный характер проявления фотографических слоев обусловлен не только катализом проявления эмульсионных зерен, но и рядом других факторов. Как показано в §§ 7—9 статьи, решающее значение здесь имеют различия кинетики формирования активных центров проявления на экспонированных и неэкспонированных эмульсионных зернах и в связи с этим различия энергии активации проявления экспонированных и неэкспонированных участков фотографического слоя. Табл. — 1, илл. — 1, библиограф. — 55.

УДК 77.012 771.535

Эволюция примесных центров и эмульсионных микрокристаллов и природа центров проявления. К. В. Чибисов, Ж. Л. Броун. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 22—29.

Изложены данные об условиях избирательности проявления, которая приводит к увеличению скорости восстановления микрокристаллов, составляющих скрытое изображение. Такими кристаллами надо считать те, в которых под действием света образовались центры, наиболее близкие к центрам проявления. На основании результатов экспериментальных наблюдений за эволюцией примесных центров при созревании и фотоллизе и сопоставления этих данных с электрохимической моделью восстановления серебра при проявлении рассмотрены условия, которые должны обеспечить повышенную скорость проявления микрокристаллов, строящих изображение. Для этого центры проявления должны обладать следующими свойствами: иметь каталитическую активность, электропроводимость, способность и электронную проводимость. Кроме того, около центров должна поддерживаться достаточная концентрация свободных ионов серебра. Центры скрытого изображения могут и не иметь всех необходимых свойств, а именно вследствие их аморфности у них должна отсутствовать проводимость. Это свойство они приобретают на протяжении индукционного периода, вероятно, в результате частичного упорядочения их структуры. Илл. — 2, библиограф. — 16.

УДК 771.535+771.537

Кинетика начальной стадии фотографического проявления. I. Фотометрическое исследование. Ю. Н. Гороховский, Г. Л. Половцева, А. Л. Шамшурова. Сб. «Успехи научной фотографии» изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 30—40.

Разработана фотометрическая методика измерения оптических плотностей субпечернений, образующихся в обычных эмульсионных слоях на самой начальной (индукционной) стадии фотографического

проявления. Измерения, проведенные на двух существенно различных пленках, проявленных в гидрохиноновом и парафенилендиаминном проявителях, показали, что возрастание плотности со временем проявления происходит по закону, близкому к линейному. Сделана попытка истолкования этого явления. Обнаружено, что процесс фиксации существенно понижает плотности субпечернений. Показан ход кривой кинетики проявления при очень сильных засветках, начиная непосредственно от скрытого изображения (плотность около $5 \cdot 10^{-4}$ и выше). Табл. — 1, илл. — 11, библи. — 6.

УДК 771.535+771.537

Кинетика начальной стадии фотографического проявления. П. Микроаналитическое исследование. Ю. Н. Гороховский, В. П. Кучинская-Баранова, В. Г. Баранова. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 41—44.

Микроколориметрическим методом исследована начальная стадия проявления в разбавленном проявителе двух разных фотографических пленок, аналогичных приведенным в предыдущей статье. Показано, что при концентрационной оценке фотографического эффекта кривые кинетики начальной стадии проявления близки к прямым, что согласуется с результатами, полученными при исследовании начальной стадии проявления фотометрическим методом. Кроме того, показано, что фотометрический эквивалент субпечернений значительно выше, чем у обычных почернений. Илл. — 3, библи. — 5.

УДК 77.023.41

Проявление фотографического изображения как необратимый восстановительный процесс. В. А. Вейденбах. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 45—48.

Рассмотрение результатов ряда исследований позволяет полагать, что процесс химического проявления черно-белого фотографического изображения в общем протекает необратимо. Такая точка зрения на процесс фотографического проявления может быть выражена следующим постулатом: процесс фотографического проявления будет протекать, если разность потенциалов серебряной и проявляющей систем превышает определенное критическое (пороговое) значение. При равенстве критического значения разности потенциалов нулю имеет место частный случай, когда процесс протекает обратимо. Илл. — 1, библи. — 16.

УДК 77.023.41

Зависимость проявления фотографического изображения от окислительно-восстановительного потенциала. В. А. Вейденбах. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 49—52.

Рассмотрение зависимости плотности фотографического изображения от нормального окислительно-восстановительного потенциала проявляющих веществ подтверждает, что химическое проявление галогенидосеребряных светочувствительных слоев является в общем необратимым процессом. Эта зависимость имеет кусочно-линейный характер и графически выражается ломаной линией. Такой характер зависимости сопряжен с изменением молекулярно-ионного равновесия активных форм проявляющих веществ. Табл. — 1, илл. — 2, библи. — 11.

УДК 77.023

Некоторые особенности проявления роданосеребряной фотографической эмульсии. Н. В. Полякова. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 53—56.

Роданосеребряная эмульсия, политая на стеклянную или гибкую подложку, экспонировалась в области близкого ультрафиолета (436—254 нм) и проявлялась в разбавленном метолгидрохиноновом проявителе (при pH=10.2) и высокощелочном растворе гидроксилamina (pH=11.6).

Исследовалась кинетика проявления роданосеребряной эмульсии как в исходных проявителях, так и в присутствии добавленных к ним поочередно небольших количеств бромистого и роданистого калия: $[KCNS]=0.0051$ М и $[KBr]=0.0042$ М для раствора гидроксилamina и $[KBr]=0.0008$ М, $[KCNS]=0.0051$ М для метолгидрохинонового проявителя.

Показано, что небольшие концентрации бромистого и роданистого калия, введенные в проявитель, изменяют кинетику проявления роданосеребряной эмульсии и получаемые фотографические результаты. Значения плотности становятся заметно больше, чем при проявлении в исходном проявителе. Кроме того, растут избирательная способность (в 4—6 раз) и коэффициент контрастности. Вуаль значительно уменьшается.

Увеличение в проявителях концентрации бромистого или роданистого калия сверх указанных небольших количеств приводит к замедлению реакции проявления, снижению чувствительности, максимальной плотности и коэффициента контрастности. При добавлении больших количеств роданистого калия появляется интенсивная дихронная вуаль. Табл. — 2, илл. — 3, библи. — 6.

УДК 77.023.42.001.2 : 77.023.415.25

Исследование физического проявления в процессах фотографического обращения. В. Д. Руль, Г. В. Дерстуганов. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 57—61.

Исследовались растворение и физическое проявление неэкспонированных и недостаточно экспонированных кристаллов галогенида серебра, расположенных по соседству с проявляемыми кристаллами, при первом проявлении обрабатываемых фотоматериалов. Показано, что селективность физического проявления убывает в ряду «растворителей» галогенида серебра: тиосульфат натрия, бромистый калий, парафенилендиамин и его производные, амидол, бромистый аммоний, роданистый калий и хлористый аммоний. Селективность физического проявления может быть увеличена путем снижения pH проявителя до 7.5—8.2.

Исследовано изменение геометрических размеров деталей фотографического изображения в процессе обращения и найден способ уменьшения такого изменения с помощью тормозителей проявления, снижающих свое действие по толщине светочувствительного слоя. Табл. — 2, илл. — 7, библи. — 9.

УДК 77.023.41

О механизме суперрадикативности фотографического проявления метолгидрохиноновыми проявителями. С. Г. Богданов. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 62—67.

Изучено электрхимическое окисление нескольких проявляющих веществ на платиновом электроде в условиях растворов, содержащих остальные компоненты проявителя. Установлено, что при совместном присутствии метола и гидрохинона окисление гидрохинона идет, при одинаковой плотности тока, при более положительном потенциале, нежели окисление метола, в особенности при pH < 9. Данные электрхимического окисления сопоставлены со скоростями проявления пленки Панхром-10 в нескольких метолгидрохиноновых и одном метоловом проявителях. Суперрадикативность проявления метол-гидрохиноновыми проявителями объясняется, по-видимому, низкой анодной поляризацией при реакции окисления гидрохинона в таких смешанных растворах. Табл. — 2, илл. — 7, библи. — 5.

УДК 77.012

Статистическое исследование кинетики проявления отдельных эмульсионных микрокристаллов. Г. Г. Багаева, Ю. Н. Гороховский. Сб. «Успехи

научной фотографии», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 68—76.

Исследована кинетика проявления отдельных эмульсионных микрокристаллов в однорусных слоях трех различных эмульсий: ортохроматической осциллографической эмульсии со средним размером микрокристаллов 1.1 мк^2 и высокосенсибилизированных эмульсий Панхром-10 и АМ-1 со средними размерами микрокристаллов соответственно 1.0 и 0.7 мк^2 . Объектами исследования являлись микрокристаллы размерами от 0.4 до 2.2 мк^2 .

Исследование проводилось в пяти совершенно различных по характеру проявителей.

Было установлено, что при постоянной экспозиции по мере увеличения размеров микрокристаллов среднее значение периода индукции медленно сокращается (причем эта зависимость в большей мере выражена в проявителях, способствующих химическому проявлению), а среднее значение времени полного проявления возрастает. При этом для обеих величин наблюдается довольно большое разнообразие их численных значений при каждом данном размере микрокристаллов, что свидетельствует о существовании достаточно широкого спектра топохимических свойств кристаллов.

Плотность уаковки микрокристаллов в исследуемом диапазоне сколь угодно существенного влияния на кинетику проявления не оказывает.

Во всех исследованных случаях при размерах эмульсионных микрокристаллов менее 1.5 мк^2 получаются серебряные зерна, меньшие этих кристаллов, а в случае размеров, превышающих 1.5 мк^2 , серебряные зерна получаются большими, чем исходные кристаллы. Табл. — 2, илл. — 10, библи. — 3.

УДК 547.021+77.012

Опыт истолкования связи между строением и проявляющей способностью органических соединений. К. С. Ляляков. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 77—85.

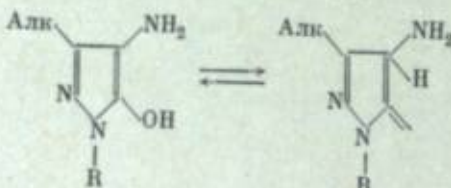
В статье делается попытка обобщения имеющихся в настоящее время сведений о том, каким требованиям должно отвечать строение молекул органического вещества, чтобы оно могло быть фотографически проявляющим. В отличие от ранее сделанных обобщений (правило Андрусена—Люмьера, формула Кеудалла), в которых только постулировались определенные требования, автор стремится вывести требования к строению, исходя из современных представлений об электронном строении молекул органических веществ. Основным требованием автор считает достаточно высокую плотность электронного облака молекулы около ак-

тивной группы. Сопоставление с имеющимися данными об электронной плотности в молекулах производных бензола показывает, что повышенная плотность обычно бывает у заместителей в орто- или пара-положении. Такая формулировка требования к строению молекулы проявляющего вещества позволяет признать, что активными группами, кроме общеизвестных $-OH$ и $-NH_2$ групп, могут быть группа $=CH_2$ и др. Хотя легче всего высокая электронная плотность создается наиболее энергичными заместителями 1-го рода (к которым относятся все названные выше активные группы), она может быть создана и другими заместителями 1-го рода. Отсюда вытекает объяснение появления проявляющих свойств у веществ, не отвечающих правилу Люмьера—Андрезена или формуле Кендала. В частности, можно объяснить и появление свойств проявляющего вещества у молекул, обладающих лишь одной активной группой. Илл. — 1, библи. — 15.

УДК 771.72

О проявляющих свойствах 3-алкил-4-аминопиразолонов(5). М. С. Хайкин, Д. Б. Шамильская, И. И. Левкоев. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 86—92.

Исследованы проявляющие свойства ряда 3-алкил-4-аминопиразолонов (5)



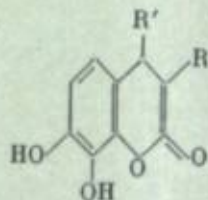
где R—H, алкил, циклоалкил, арил или арил.

Эти соединения проявляют достаточно активно с небольшой задержкой при $pH=6-7.5$. Выяснено, что фотографические свойства веществ, скорость и избирательность проявления зависят от характера заместителя в положении 1. С переходом от 3-алкил- к 3-карбалкоксиметил- и 3-карбалкокси-4-аминопиразолонам (5) скорость проявления снижается. Большинство веществ превосходят амидол по величине избирательности проявления. Наибольший практический интерес представляет хлоридат 1-фенил-3-метил-4-аминопиразолона (5). Изучено влияние pH раствора, концентрация проявляющего вещества, антиуаллирующих и антиокислительных добавок на свойства проявителей с этим веществом. Высказаны рекомендации о наиболее оптимальных условиях его применения. Табл. — 3, илл. — 6, библи. — 7.

УДК 771.72 : 547.814.7

Исследование проявляющих свойств производных 7,8-диоксикумарина. Д. Б. Шамильская, М. С. Хайкин, В. И. Шеберстов, Г. В. Дерстуганов, А. С. Фахрутдинов. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 93—99.

Синтезированы и исследованы проявляющие свойства дафнетинов (7,8-диоксикумарин) в сравнении с пирогаллолом и пирокатехином.



R — H, алкил, арил, галоген;
R¹ — H, алкил, арил, карбалкоксиметил, карбалкокси-, окси-, амино- или α-фурил.

Выяснена зависимость фотографических свойств от pH раствора, изучена кинетика проявления при $pH=11.0$ и установлена зависимость фотографических свойств от электронного характера R, R', а также отношение исследуемых веществ к бромистому калию и бензотриазолу. Установлено, что проявители с некоторыми производными дафнетинов (например, с 4-метилдафнетином) позволяют достичь более высоких значений светочувствительности, чем с пирогаллолом и пирокатехином. Исследована возможность использования 4-метилдафнетина совместно с известными проявляющими веществами, а также влияния на свойства дафнетиновых проявителей и их сохраняемость активизирующих и антиокислительных добавок. Выяснена возможность использования этого вещества индивидуально и в смесях с метолом для обработки черно-белых обратимых кинофотоматериалов. Табл. — 2, илл. — 6, библи. — 14.

УДК 77.012

Исследование активирующего действия 1-п-аминофенил-3-аминопиразолина при проявлении цветных негативных пленок. Ц. С. Арнольд, Р. Б. Журин, В. Н. Ивина. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 100—108.

Дается краткий обзор истории вопроса активации проявления применением смеси проявляющих веществ. Излагаются результаты исследования активирующего действия 1-(п-аминофенил)-3-аминопиразолина (АП-3) при проявлении цветных негативных пленок ЛН-5 и ДС-5. Они

показывают, что применение АП-3 дает возможность исключения стадии допроявления из процесса обработки цветных негативных пленок при одновременном повышении их светочувствительности не менее чем в два раза. При этом укоряется проявление верхнего слоя пленок относительно двух других слоев, что вызывает разбалансировку по контрасту. Сопоставление влияния АП-3 на обе стадии процесса, где формируется фотографическое изображение (проявление и допроявление), приводит к выводу, что механизм действия АП-3 заключается в вытеснении с поверхности галогенидосеребряных микрокристаллов адсорбированных на ней ионов Br. Такое представление позволяет объяснить влияние АП-3 на традиционные характеристики цветных негативных пленок, и, в частности, факт повышения их светочувствительности, а также ненужность стадии допроявления при применении активатора этого типа. Табл. — 4, илл. — 2, библи. — 9.

УДК 77.012+771.7

Исследование суперрадикального действия производных пиразолидона-3 с гидрохиноном. В. Л. Абригазин, Р. Б. Журин, Н. И. Симонова, В. И. Шеберстов, Д. Е. Шульгина. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 109—117.

В статье приведены результаты изменения эффекта суперрадикальности проявляющего действия при черно-белом проявлении, выраженного количественно (СА), для фенидона и девяти черно-белых проявляющих веществ — представителей аминофенолов, фенилендиаминов и пароксибензолов, с одной стороны, и гидрохинона с двадцатью производными пиразолидона-3, с другой стороны, из которых девятнадцать производных исследованы впервые, от ряда факторов. Исследовалось изменение СА, выраженного логарифмически, от плотности проявленного изображения, логарифма концентрации производных пиразолидона-3, гидрохинона, бромидов и сульфата натрия, pH, температуры и продолжительности хранения проявляющих растворов. При этом наблюдается прямая зависимость изменения lg СА от указанных факторов. Установлено, что наиболее интересными производными пиразолидона-3 из числа исследованных являются фенидон, метилфенидон, 1-(м-толил)-пиразолидон-3 и 1-(м-карбокисфенил)-пиразолидон-3. Аминофенолы и фенилендиамины, исключая глицин, с производными пиразолидона-3 суперрадикальности не обнаруживают. Табл. — 1, илл. — 9, библи. — 15.

УДК 771.71

О суперрадикальном действии фенидона и его производных. Ю. Е. Усанов, Г. П. Фаерман. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 118—124.

Исследовано влияние pH фотографических проявителей на скорость проявления фенидоном или его производными с заместителями в пиразолидоновом кольце, а также в сочетании их с гидрохиноном и на величину суперрадикальности этих смесей.

Были изучены фенидон (1-фенилпиразолидон-3), 4-метил-фенидон (1-фенил-4-метил-пиразолидон-3), 5-метил-фенидон (1-фенил-5,5-диметил-пиразолидон-3); 5-фенил-фенидон (1,5-дифенилпиразолидон-3).

Установлено следующее.

1. Скорость проявления пиразолидонгидрохиноновыми проявителями растет линейно с увеличением pH проявителя. Наклон прямых $(1/t_{90})_{D=const} = f(pH)$ зависит от природы и положения заместителя в пиразолидоновом кольце.

2. Суперрадикальное действие производных пиразолидона зависит от pH и количества освещения, действовавшего на слой. Оно тем значительнее, чем меньше pH и чем больше количество освещения.

3. При высоких значениях pH у метолгидрохиноновых проявителей обнаруживается субаддитивность.

4. Избирательное действие методов и метолгидрохиноновых проявителей с ростом pH убывает, в то время как у пиразолидонгидрохиноновых почти не изменяется. Табл. — 2, илл. — 5, библи. — 7.

УДК 771.025+771.725

Исследование реакции цветного проявления и продуктов окисления проявляющих веществ полиграфическим методом. Г. П. Севников. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 125—131.

Исследовано анодное окисление ряда цветных проявляющих веществ — производных п-фенилендиамина — на ртутном капельном электроде методами обычной и осциллографической полярографии. Показано, что в анодной реакции окисления участвуют два электрона и два протона, при этом образуется одна двухэлектронная волна. Изменение углового коэффициента зависимости $\varphi_{1/2}$ от pH связано с величиной константы второй ступени ионизации проявляющего вещества, и для различных замещенных п-фенилендиамина будет происходить при различных pH. Установлено, что потенциалы полуволн и высоты полярографических волн анодного окисления проявляющих веществ находится в тесной связи с харак-

теристикой активности цветных проявляющих веществ по фотографическим данным. Методом осциллографической полярографии установлено нарушение обратимости электродных процессов окисления-восстановления при высоких pH буферных растворов вследствие ускорения реакции дезаминирования и образования вторичных продуктов окисления проявляющего вещества.

На катодных осциллограммах продуктов окисления цветных проявляющих веществ установлены дополнительные пики, отвечающие продуктам дезаминирования. Доказано существование параллельных реакций дезаминирования по замещенной и незамещенной аминогруппам двух молекул хинондимина. Табл. — 1, илл. — 6, библи. — 8.

УДК 543.253 : 771.72

Осциллополюрографический метод определения проявляющих веществ в растворах проявителя. В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, В. К. Белоглазова. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 132—136.

Для определения концентрации проявляющих веществ в растворах проявителя использована импульсная осциллополюрография при заданном напряжении с неподвижным платиновым поляризующимся электродом. Показана возможность определения концентрации метола в метоловом проявителе (по высоте одного анодного пика) и концентрации метола и пирогаллала в метолпирогаллоловом проявителе (МПДП).

На осциллополюрограмме (ОП) пирогаллала на фоне от МПДП (все компоненты проявителя, за исключением проявляющих веществ) имеется один анодный пик, на ОП метола на фоне от МПДП наблюдается пара катодно-анодных пиков. На ОП самого МПДП анодные пики метола и пирогаллала взаимно накладываются. Методом калибровочных кривых, полученных предварительно для анодного пика пирогаллала и анодного и катодного пиков метола на фоне от МПДП, определялась концентрация обоих проявляющих веществ в проявителе. При этом по катодному пику определялась концентрация метола, вычислялась высота анодного пика метола и по разности определялась концентрация пирогаллала.

Подсчитаны поправки, которые следует вводить при расчете концентрации метола и пирогаллала в проявителе. В свежеприготовленных растворах проявителей ошибка определения $\pm 10\%$. Табл. — 2, илл. — 3, библи. — 2.

УДК 543.253 : 547.775 + 77.006.12

Осциллополюрографические характеристики 3-алкил-4-аминопирозолонов(5) и

их фотографические свойства. В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, М. С. Хайкин, В. К. Белоглазова. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 137—139.

Многотипульсным методом (симметричные импульсы треугольного напряжения) при заданном напряжении с ртутным капельным электродом исследованы производные 3-алкил-4-аминопирозолона(5) в растворах проявителей (pH=7,5). Потенциалы пиков, разность потенциалов пиков $\Delta E_{\text{пика}}$ и высоты пиков зависят от электронного характера заместителей в 1-м и 3-м положениях. Показана корреляция между

$\Delta E_{\text{пика}}$ и $\lg V_t$ ($V_t = \frac{1}{t}$, где t — время проявления кинонегатива АМ до $\gamma = 0.65$). Уменьшение $\Delta E_{\text{пика}}$, т. е. возрастание обратимости электрохимической реакции, соответствует увеличению скорости реакции проявления. Табл. — 1, илл. — 2, библи. — 8.

УДК 54-171 : 547, 775 : 771.72 : 543.253

Определение сохранности аминопирозолонового проявителя осциллополюрографическим методом. В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, Д. Б. Шамильская. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 140—141.

Многотипульсным методом (симметричные импульсы треугольного напряжения) при заданном напряжении с ртутным капельным электродом исследовано изменение осциллополюрографических (ОП) пиков (катодного и анодного) 0.25 М хлоргидрата 1-фенил-3-метил-4-аминопирозолона(5) на фоне соответственно 0.04, 0.2 и 0.8 М растворов сульфата натрия. Показан симбатный ход изменения высот ОП пиков проявляющего вещества и фотографической активности проявителя (оптической плотности проявленного изображения) в процессе хранения проявляющих растворов. Илл. — 1, библи. — 4.

УДК 771.728

Исследование влияния органических антиуалирующих веществ на процесс проявления. Г. П. Фаерман. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 142—150.

Расчеты показывают, что уменьшение pH в насыщенных водных растворах серебряных солей различных органических антиуалирующих веществ приводит не только к увеличению их растворимости, но и к изменению последовательности величин растворимости.

Соответствующим образом изменится и последовательность скоростей восстановления суспензий этих солей фотографическим проявителем.

Добавление к золю бромистого серебра антиуалирующих веществ, серебряные соли которых более растворимы, чем бромистое серебро, приводит к ускорению восстановления золя проявителем. В противном случае происходит замедление. Аналогичные зависимости наблюдаются при фотографическом проявлении скрытого изображения и вуали проявителями, содержащими различные концентрации органических антиуалирующих веществ.

Из этих опытов следует, что действие антиуалирующих веществ в значительной мере связано с влиянием их на концентрацию ионов серебра вблизи поверхности восстанавливаемых кристаллов твердой фазы, в частности бромистого серебра.

Это обстоятельство указывает, что растворение является непрерывной промежуточной стадией процесса восстановления при образовании вуали и при проявлении. Табл. — 4, илл. — 7, библи. — 6.

УДК 77.023.41.2

О действии полиэтиленгликоля в процессе проявления. Н. Н. Шишкина. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 151—157.

Были получены сенситометрические характеристики пяти различных пленок, проявляющихся метолгидрохиноновым проявителем одного и того же состава, но содержащим и не содержащим полиэтиленгликоль (полиокс-100).

Пленки проявлялись от 1 до 16 мин. при температуре 20° С и от 7 до 120 сек. при 50° С. Концентрация полиокса в проявителе составляла 0.09%.

Анализ полученных результатов показывает, что при проявлении материалов с высокочувствительными, относительно крупнодисперсными эмульсионными слоями полиокс-100, введенный в проявитель, ускоряет как проявление, так и образование вуали, а также повышает максимальную светочувствительность в 1.3—1.8 раз. При проявлении же материалов с малочувствительными мелкодисперсными эмульсионными слоями полиокс-100 оказывает обратное действие, замедляя процесс проявления и рост вуали и уменьшая светочувствительность. Индукционный период в наших условиях опытов в присутствии полиокс-100 несколько увеличивался.

Было выяснено также, что указанное различие нельзя объяснить фотометрическими причинами, так как на структуру проявленного серебра присутствие в проявителе полиокса-100 практически не влияет. Это подтверждается

тем, что присутствие в проявителе полиокса-100 не изменяет фотометрических эквивалентов проявленных изображений и разрешающей способности слоев. Табл. — 3, илл. — 3, библи. — 12.

УДК 77.012+771.7

Исследование сенсibilизирующего действия полиэтиленгликолей в фотографических эмульсиях и проявителях. А. М. Чураева, В. П. Шеберстов, Н. В. Макаров, Т. Г. Овечкина. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 158—167.

В статье приведены новые экспериментальные результаты, касающиеся сенсibilизирующего действия полиэтиленгликолей при введении их в фотографическую эмульсию или в проявитель.

В работе с аммиачной подбромосеребряной эмульсией показано, что сенсibilизирующее действие полиэтиленгликоля обнаруживается лишь при содержании AgI в эмульсии в количестве не менее 2 мол.% от общего содержания галогенидов серебра. Этот результат не зависит от степени созревания эмульсии, он не связан также с различиями размеров эмульсионных зерен разных эмульсий и одинаково хорошо обнаруживается при введении полиэтиленгликоля как в эмульсию, так и в проявитель.

Показано, что введение полиэтиленгликоля в проявитель, приводящее к существенному изменению скорости проявления, не сказывается заметным образом на кроющей способности проявленного серебра.

Изучена зависимость сенсibilизирующего действия полиэтиленгликоля от выбора проявляющего вещества и pH проявителя. Исследованные проявляющие вещества в зависимости от характера действия полиэтиленгликоля на процесс проявления можно разделить на две группы: 1) гидрохинон и оксалат железа и 2) метол, амидол, фенидон-гидрохинон, метол-гидрохинон. При введении полиэтиленгликоля в проявитель с веществами 1-й группы наблюдаются существенное удлинение индукционного периода и резкое увеличение скорости проявления в послепродукционном периоде, наблюдается также существенное увеличение предельной оптической плотности и максимальной величины фотографической чувствительности. В случае веществ 2-й группы введение полиэтиленгликоля увеличивает скорость проявления практически с самого начального момента, увеличение предельной оптической плотности и максимальной величины светочувствительности имеет место, но не в такой сильной степени, как в случае проявляющих веществ 1-й группы. Таким образом, возрастание индукционного периода проявления под действием поли-

этиленгликоля имеет место в случае веществ, проявляющих в виде двухзарядных анионов ($C_6H_4O_2^{''}$ и $Fe(C_2O_4)_2^{''}$). Табл. — 4, илл. — 10, библи. — 19.

УДК 77.012 : 77.023

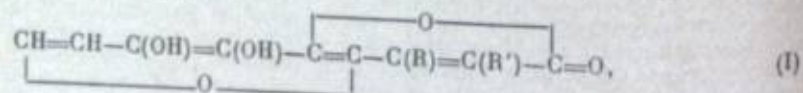
О функциях некоторых тиазиновых красителей при фотографическом проявлении. Н. М. Зюскин. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 168—173.

Исследуются результаты исследования действия тиазиновых красителей на процесс фотографического проявления. После купания пластины в растворе метиленового голубого (МГ) краситель можно десорбировать из слоя водно-спиртовой смесью. При проявлении такой пластины вуаль не образуется, вследствие чего делается вывод о том, что причиной вуалирования является действие красителя на процесс проявления. Это подтверждается и тем, что в некоторых проявителях (железный с трилоном Б и аммиаком) образования вуали в присутствии МГ не происходит. Вуалирующее и десенсибилизирующее действие МГ может быть использовано для получения предварительно растрованной пленки, в которой в зависимости от способа проявления может быть получен растр — позитивный (вуалирующее действие в гидрохиноновом проявителе) или негативный (десенсибилизирующее действие в железном проявителе), а также для открытия красителей. Указывается на связь действия МГ в проявителе со сверхаддитивным действием проявляющих веществ, зависящим от образования положительно заряженных семихинонов. Проявитель с МГ может быть использован для получения обращенных изображений: в присутствии большой концентрации бромида МГ вызывает задержку проявления мест слоя, получивших большие экспозиции по сравнению с теми местами слоя, которые получили меньшие экспозиции. С помощью МГ можно воспроизвести эффект Сабатье: вуалирующее действие МГ заменяет вторую засветку. Тионин вызывает сокращение периода индукции без образования вуали,

УДК 77.023.415.72.004.12 : 547.587.53

Исследование дубяще-проявляющих свойств производных 7, 8-диоксикумарина. Е. Ф. Рузь, М. С. Хайкин, Г. В. Дерстуганов, З. В. Бабеккина. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 181—185.

В качестве проявляющих веществ для дубящего проявления изучены некоторые производные дафнетина



где R и R' — H или алкил.

а янус зеленый вызывает значительную вуаль без обращения изображения. Табл. — 1, илл. — 5, библи. — 9.

УДК 77.024+772.19

Исследование некоторых закономерностей дубящего проявления. Л. В. Красный-Адмони. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 174—180.

С помощью фотометрического метода исследовано влияние различных факторов на процесс дубящего проявления. Показано, что коэффициент контрастности рельефного изображения и фактор дубления, представляющий собой отношение величин светочувствительности рельефного и серебряного изображений, практически не зависят от продолжительности обработки в дубящем пирокатехиновом проявителе. Некоторые изменения в составе проявителя практически не отразились на величине коэффициента контрастности рельефа. Возрастание концентрации сульфата натрия приводит к уменьшению величины фактора дубления. В результате исследования различных проявляющих веществ обнаружено, что в порядке усиления дубящего действия их можно расположить в ряд: гидрохинон—адурол—пирокатехин—пирогаллол. Продукты окисления производных амина фенола и фенилендиамина дубящим действием практически не обладают. Некоторые данные свидетельствуют об активном действии фенидона в сочетании с гидрохиноном на процесс дубящего проявления. Установлено, что резорцин и флороглюцин могут оказывать ингибирующее действие на процесс задувливания продуктами окисления проявляющих веществ. Обнаружено явление антиаддитивности при использовании пирокатехингидрохиноновых дубящих проявителей.

Сделана попытка объяснить отдельные явления исходя из предположения, что дубящим действием обладают вещества, получаемые в результате радикальной полимеризации продуктов окисления проявляющих веществ. Табл. — 3, илл. — 3, библи. — 21.

Установлена возможность использования некоторых из них для разработки практических рецептов дубящих проявителей. Показано, что соединения (I) позволяют повысить сохранимость пирогаллоловых проявителей. Разработан рецепт дубящего проявителя, содержащий 4-метил-дафнетин, пирогаллол и фенидон, обладающий повышенной сохранемостью в сравнении с метолпирогаллоловым и фенидонпирогаллоловым проявителями, менее чувствителен к колебаниям режимов обработки и обеспечивает получение лучшей микроструктуры рельефа при хорошей отмываемости. Табл. — 1, илл. — 4, библи. — 8.

УДК 778.67+77.024

Особенности процесса дубящего проявления матриц. Б. В. Беркенгейм, Т. Н. Байкалова, Е. А. Коробова, Э. Я. Потисман. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 186—189.

Дубящее проявление, основанное на избирательном дублении желатинового слоя продуктами окисления проявителя, рассмотрено на серии микрофотографий однослойного полива, из которых следует, что зона задувленной желатины имеет площадь проекции, в 5—6 раз большую, чем суммарная проекция исходных зерен.

Рост зоны дубления через 60—70 сек. прекращается, и начинается уплотнение окраски зоны.

Для улучшения структурных свойств получаемого рельефа предлагается использовать некоторые технологические приемы:

- а) введение солей, снижающих набухание слоя;
- б) введение тиосульфата натрия, «выравнивающего» зернистость;
- в) уменьшение времени проявления до 30—45 сек., т. е. уменьшение зоны дубления.

Проведено изучение зернистости инструментальным методом и показано, что в отличие от гранулометрических кривых при проявлении черно-белых фотоматериалов полученные кривые имеют максимум.

Для обеспечения проявления всего слоя в возможно более короткое время используют быстро работающий супераддитивный метолпирогаллоловый проявитель. Илл. — 4, библи. — 6.

УДК 77.023+771.534.55

О влиянии условий проявления на резкость изображения. В. Я. Михайлов. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 190—197.

Рассматривается влияние на резкость следующих факторов: состава проявителей, температуры, типа пленки, коэффициента контрастности (γ) и продолжительности проявления. Работа выполнялась на аэропленках разного типа применительно к условиям получения аэрофильмов. Резкость характеризовалась коэффициентом резкости (K_p), определенным диффузионметрическим методом. Ис-

ходя из диффузиграмм, рассчитывались частотно-контрастные характеристики. Установлено большое влияние на резкость структуры эмульсионного слоя и пленки в целом. Наибольшее колебание K_p при изменении условий проявления наблюдается у грубозернистых пленок, имеющих толстый эмульсионный слой. На более совершенных пленках как абсолютная величина K_p , так и пределы колебания ее значительно меньше; поэтому чем хуже структура пленки, тем внимательнее следует относиться к выбору проявителя и условиям проявления. Для одного и того же проявления удлинение проявления и увеличение γ приводят к худшим результатам в отношении резкости. Нихудший результат получается при применении энергичных и быстро работающих проявителей при проявлении до предельной γ . Рекомендуется выравнивающее проявление до небольшой γ . Табл. — 3, илл. — 5, библи. — 5.

УДК 77.023.4 : 771.537

О влиянии состава проявителя и условий проявления на воспроизведение фотографическим слоем малокаонтрастных деталей изображения. Г. В. Дерстуганов. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 198—201.

В качестве характеристики способности фотографического слоя передавать детали изображения разного размера и контраста при разных экспозициях предложено брать произведение функции порогового размера от контраста и логарифма экспозиции на распределение деталей по контрасту в среднем типичном сюжете фотографирования. В описываемых исследованиях применено упрощенное количественное выражение такой характеристики в виде «полезной» площади U_x , ограничиваемой резольвометрической кривой и ординатой 5 мм^{-1} , при употреблении малокаонтрастного тест-объекта. Показано, что в ряде случаев величина U_x сильно зависит от состава проявителя и условий проявления. Эта зависимость выражена тем сильнее, чем больше светочувствительность (зернистость) фотографического слоя. Для низкочувствительных мелкозернистых слоев такое влияние несущественно. Интенсификация проявления путем повышения общей концентрации или температуры проявителя, его pH или концентрации проявляющего ве-

щества уменьшает U_n . Замедление проявления высокочувствительных фотографических слоев путем применения малоцентрированных проявителей может дать существенное увеличение U_n при проявлении до соответствующего более низкого коэффициента контрастности. Величина U_n зависит от вуали, содержания в проявителе роданистого калия и практически не зависит от содержания сульфата. Общий характер изменений в передаче деталей при интенсификации и замедлении проявления одинаков для малоконтрастных деталей порогового размера и крупных деталей порогового контраста. Следовательно, при употреблении высокочувствительных фотографических слоев в случаях, когда качество передачи мало-контрастных деталей важно, нельзя пренебрегать выбором состава проявителя и условий проявления. Илл. — 1, библи. — 11.

УДК 77.023+77.024+771.534.54

Унификация процесса проявления черно-белых пленок на отечественных кинопредприятиях. Л. П. Крылов. Сб. «Успехи научной фотографии», Изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 202—206.

На отечественных киностудиях и кинокопировальных фабриках проявление негативных и позитивных пленок проводится в разных проявителях и до различных коэффициентов контрастности. В качестве единого проявителя для проявления негативных пленок предложен слабощелочной фенидонгидрохиноновый проявитель (с бурой и борной кислотой), который сравнительно с применяемым выравнивающим метолгидрохиноновым проявителем НМ дает большую светочувствительность, большую фотографическую широту и лучшую стабильность результатов при одинаковой зернистости проявляемого изображения. Этот же проявитель рекомендуется для проявления контрастных пленок. Для проявления позитивных пленок в качестве единого предложен фенидонгидрохиноновый проявитель с содой, характеризующийся хорошей стабильностью свойств при использовании и достижении требуемых сенситометрических показателей обрабатываемых пленок. В соответствии с результатами проведенного анализа имеющихся статистических данных для унификации процесса проявления черно-белых пленок предложено кинонегативные пленки проявлять в среднем до коэффициента контрастности, равного 0,6, а соответственно кинопозитивные пленки — до коэффициента контрастности, равного $2,6 \pm 0,2$. Табл. — 3, библи. — 7.

УДК 77.023+771.534.54

О γ черно-белых кинонегативов. С. М. Антонов, Г. Г. Двигубский.

Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 207—212.

Дано обоснование практической целесообразности снижения коэффициента контрастности при проявлении кинонегативов художественных фильмов.

Отмечается, что D_{max} кинонегативов в редких случаях достигает 1,7 и при проявлении их до $\gamma=0,65-0,70$ фотографическая широта пленки никогда не используется полностью. Это приводит к тому, что объекты съемки с достаточно большим интервалом яркостей не могут быть воспроизведены с желаемой точностью. При контрастировании таких негативов искажения увеличиваются, так как ΔD_n достигает 1,4—1,5, а максимальная фотографическая широта (L) дубль-позитивных киноленок не превышает 1,2. При печати массовых фильмокопий происходит дальнейшее ухудшение качества изображения, поскольку L позитивных киноленок еще меньше, чем дубль-позитивных, и не превышает 0,9, а ΔD_n будет выше 1,1—1,2.

При снижении γ кинонегативов до 0,50—0,55 увеличивается практически используемая широта пленки, снижается ΔD_n и, как следствие, облегчается воспроизведение объекта съемки с желаемой точностью, улучшаются условия контрастирования и последующей массовой печати фильмокопий. Наконец, создаются условия для повышения качества звука за счет повышения γ фильмокопий, которое при понижении γ негатива необходимо. Табл. — 1, илл. — 2, библи. — 20.

УДК 77.023+771.534.55

Обработка негативных киноленок на киностудиях художественных фильмов. Е. А. Иофис. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 213—215.

Повышение фотографического качества изображения в кинофильмах связывается с проявлением различных негативных пленок до одного и того же коэффициента контрастности. В действительности, на разных киностудиях и даже на одной и той же киностудии негативные пленки проявляются до разного коэффициента контрастности — от 0,48 до 0,70. В результате у разных кинооператоров одни и те же пленки используются по-разному и требуют различной химико-фотографической обработки. Имеющаяся тенденция к понижению коэффициента контрастности, до которого проявляются негативные пленки, не может считаться практически целесообразной, поскольку при этом значительно понижается светочувствительность и больше отражается на проработке деталей изображения, чем на улучшении его зернистости. Кроме того, усложняется технологический

процесс обработки позитивной пленки, поскольку ее приходится проявлять до более высокого коэффициента контрастности и в связи с этим более точно экспонировать при печати. В заключение указывается на необходимость унификации коэффициента контрастности, до которого проявляются негативные пленки на киностудиях, что в свою очередь должно привести к унификации проявления позитивных пленок на кинокопировальных фабриках.

УДК 77.023+77.024+771.534.54

Производство негативного материала до низких значений коэффициента контрастности. Н. Г. Масленкова, Н. И. Кириллов. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 216—219.

Сравнительно с ранним периодом развития фотографии и кинематографии в настоящее время проявление негативного материала проводится до небольшого коэффициента контрастности (0,5—0,7), что позволяет значительно увеличивать фотографическую широту и уменьшать зернистость получаемого изображения. Для промышленного проявления негативных пленок до еще более низкого коэффициента контрастности предлагается использовать особые условия выравнивающего «голодного» проявления, которое создается при проявлении путем нанесения проявляющих растворов. Приводимые экспериментальные данные указывают, что в таком процессе негативные пленки могут проявляться до низкого коэффициента контрастности, равного ~0,3, с наличием достаточно высокой пороговой светочувствительности. При этом имеет место явно выраженная скученность характеристических кривых, что указывает на хорошую стабильность получаемых результатов. Кроме того, проявление пленки протекает всегда в свежем проявляющем растворе, что при технологическом оформлении процесса исключает необходимость сложного контроля рабочих растворов для поддержания постоянства их состава и свойств во время работы. Проявление негативных пленок до низкого коэффициента контрастности резко увеличивает их фотографическую широту, положительно отражается на уменьшении зернистости изображения и улучшении качества фонограмм (поскольку позитивная пленка при этом должна проявляться до более высокого коэффициента контрастности) и др. Табл. — 1, илл. — 1, библи. — 9.

УДК 77.024+771.534.4

Исследование процессов раздельной обработки цветной позитивной пленки с предварительным черно-белым прояв-

лением фонограммы и без него. А. П. Стрельникова, Л. А. Козырева, Н. И. Кириллов. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 220—229.

Рассматривается возможность повышения качества фонограммы цветных фильмокопий, получаемых на пленках с обычным расположением эмульсионных слоев, за счет увеличения содержания серебра в ней путем предварительного черно-белого проявления и повышения физических свойств фонограммы за счет печати в одном верхнем (желтом) слое пленки.

Проведено сравнительное сенситометрическое исследование процессов с предварительным черно-белым проявлением фонограммы и последующим повторным черно-белым проявлением, а также последующим раздельным отбеливанием изображения как в обычном процессе, так и в ускоренном процессе НИКФИ.

Показана целесообразность применения фенидонгидрохиноновых проявителей для предварительного и повторного проявлений фонограммы вместо соответственно метолгидрохинонового проявителя и раствора тиомочевны.

Приводятся рецепты фенидонгидрохиноновых проявителей и режимы обработки пленки.

Показано, что введение стадии предварительного проявления фонограмм с последующей уксуснокислой стоп-ванной и промывкой перед цветным проявлением не оказывает заметного влияния на сенситометрические показатели цветного изображения и дает возможность получить практически серебряную фонограмму с почти одинаковыми сенситометрическими показателями для различных типов фотоэлементов (СЦВ и ЦГ). Особенно эти показатели близки (практически равны) для фонограмм, полученных в процессе с предварительным черно-белым проявлением фонограммы и последующим раздельным отбеливанием изображения. Печать фонограммы в одном верхнем слое пленок позволяет повысить показатели фонограммы не только в процессе с предварительным черно-белым проявлением, но и в обычном процессе. Табл. — 4, илл. — 3, библи. — 12.

УДК 77.024+771.534.4

Характеристика фонограмм, полученных в различных раздельных процессах обработки цветной пленки. А. П. Стрельникова, Л. А. Козырева, В. В. Раковский. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 230—235.

Исследуются частотно-контрастные характеристики и фотоакустические характеристики (отдача и нелинейные искаже-

ния) фонограмм, полученных на цветной позитивной пленке с обычным расположением эмульсионных слоев при печати их в одном верхнем (желтом) слое и обработке пленки в процессах с предварительным черно-белым проявлением фонограммы и без него.

Показано, что печать фонограмм в одном слое пленки дает наилучшие показатели по реактивности, определяемой частотной характеристикой и по фотоакустическим характеристикам. Фонограммы, полученные в процессах с предварительным черно-белым проявлением, имеют такие же показатели, как и черно-белые фонограммы, и практически одинаковы для фотоэлементов СЦВ и ЦГ. Применение печати фонограммы в одном верхнем слое пленки и использование феноидно-гидрохинонового проявителя вместо тиомочевинки для повторного проявления фонограммы дают возможность существенно улучшить показатели фонограмм, полученных в обычном процессе, без предварительного черно-белого проявления их. Илл. — 8, библ. — 7.

УДК 77.021+778.35

Исследование возможности унификации химико-фотографической обработки черно-белых аэрофотоэмолюсов. М. Е. Горина, Г. Г. Чурилин. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 236—239.

Существующий процесс обработки аэрофильмов в многочисленных полевых аэрофотолабораториях с наличием в них портативного оборудования и применением различных условий обработки приводит к получению разнородных материалов. Обуславливается это значительными погрешностями при экспонировании, различной рецептурой используемых обрабатываемых растворов и разными режимами обработки пленки. Результаты обработки 56 аэрофильмов в выбранных для унификации проявителях показывают, что в 47 аэрофильмах отклонения от установленных коэффициентов контрастности не превышают допустимых и только в 9 фильмах они находились вне допуска. Следует считать, что правильное экспонирование аэрофильмов является одним из основных факторов дальнейшего повышения их фотографического качества и необходимым условием для унификации их химико-фотографической обработки. Выполненная работа в целом привела к положительным результатам. В связи с возрастающим увеличением объемов обработки аэрофильмов в полевых аэрофотолабораториях является своевременной постановка вопроса о применении в них механизированной обработки пленки в проявочных машинах, что должно отразиться на повышении качества аэронегативов. Табл. — 2, библ. — 4.

УДК 77.021+771.43+778.35

Проявительный прибор перематывающего типа для аэрофотоэмолюсов. Н. П. Лаврова, В. Е. Александров. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 240—242.

Достоинствами проявительных приборов перематывающего типа, применяемых для обработки аэрофильмов, является их портативность, которая, однако, отражается на недостаточной равномерности проявления пленки по всей ее длине, наличии различных повреждений эмульсионного слоя и др. В соответствии с выявленными недостатками при обработке аэрофильмов при разработке нового перематывающего прибора была уменьшена скорость перематывания в нем пленки, исключено ее подтормаживание при перематывании; первая стадия перематывания пленки проводится с сухого рулона пленки на горизонтальную катушку, находящуюся в растворе, что исключает заливание пленки и т. д. Проведенные испытания изготовленного образца нового перематывающего прибора показали более равномерную обработку в нем пленки, лучшую экспозиционную характеристику, меньший вес, уменьшение шума во время работы и др. Табл. — 2.

УДК 77.012+77.023.41.01

Кинетика скоростной обработки фотокиноматериалов. Чч. 1 и 2. И. Б. Блумберг, Р. В. Димитров. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 243—256.

Дан обзор работ ЛИКИ по скоростной обработке. Изложены основные результаты изучения кинетики процесса. Приведены разработанные авторами методы регистрации плотности фотоматериалов непосредственно в процессе обработки, позволяющие измерять плотности через 0.01 сек. с ошибкой 0.01 (при плотности до 1.8), 0.04 (при плотности до 3.0) и 0.3 (при плотности до 8.0).

Приводятся примеры того, как трудно судить о течении элементарного процесса (например, химической реакции) по наблюдению над суммарным, если неизвестна кинетика последнего.

Приведены практические результаты, полученные авторами: фиксирующие проявители, завершающие обработку за 3.5—15 сек. при хорошем качестве изображения и почти без потери чувствительности; фиксаж, обеспечивающий получение доброкачественного изображения в сухом слое без использования промывания и сушки с сохраняемостью около 1 года; процесс полной обработки задубленной негативной пленки за 2.0—3.0 сек., позволяющий получать изображение, пригодное для многих целей; принцип

получения $\gamma=10-20$ на обычных фото-материалах. Табл. — 3, илл. — 14, библ. — 12.

УДК 77.023

Интенсификация процессов обработки фотокиноматериалов в акустическом поле. М. Е. Архангельский, С. А. Недужий. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 257—265.

Рассмотрено воздействие акустических колебаний (100 гц, 22 кгц и 1000 кгц) на процессы обработки (проявление и фиксирование) 35-миллиметровой кинопленки, транспортируемой в обрабатывающих растворах со скоростью до 2100 м/час. Интенсифицирующее действие акустических колебаний рассмотрено в зависимости от частоты последних, скорости транспортировки кинопленки, степени экспонирования фотографического слоя и его толщины. Показано, что наибольшее ускорение процессов обработки имеет место на частоте 100 гц в результате турбулентности пограничного слоя. При этом характер интенсификации на частотах 100 гц и 22 кгц различен. В последнем случае интенсифицирующее действие связано в основном с микроточками, вызванными колебаниями пузырьков резонансного размера у поверхности реакции. Эффективная турбулентность пограничного слоя приводит к выравниванию условий проявления низко и высоко экспонированных участков и увеличению коэффициента контрастности. Обнаружено также уменьшение эффекта направленности. Эффект интенсификации особенно велик, когда независимо от скорости движения обрабатываемого материала относительная скорость перемещения последнего к обрабатываемому раствору близка к нулю. Илл. — 11, библ. — 8.

УДК 534.80+77.023

Некоторые особенности метода акустической турбулентности пограничного слоя. М. Е. Архангельский, В. В. Канитонов, С. А. Недужий. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 266—268.

Рассмотрен эффект интенсификации процесса обработки кинопленки на примере щелевого вибратора (частота 100 гц) в зависимости от шага вырезов, радиуса кривизны кромки выреза, расстояния плоскости щелевой насадки от поверхности обрабатываемого материала, амплитуды колебания насадки, величины коэффициента перекрытия, скорости транспортировки кинопленки. Произведена оценка мощности, затрачиваемой на фиксирование одного погонного метра пленки, которая составляет 6.7 вт-м. Показано,

что область турбулентных возмущений, создаваемых щелевой насадкой у поверхности обрабатываемой пленки, транспортируемой со скоростью 2000 м/час, имеет толщину не более 6 мм и протяженность в плоскости обрабатываемого материала до 20 см. Илл. — 4, библ. — 5.

УДК 771.432.34

О новом типе машины для быстрой обработки рулонных фотографических материалов. О. А. Митрясов, Г. П. Фаерман, Л. С. Шмелькин. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 269—274.

Осуществлен макет машины для быстрой обработки рулонных фотографических материалов. Действие макета основано на быстрой циркуляции обрабатывающих растворов в аппликаторах специальной конструкции. Растворы наносятся только на эмульсионную сторону движущейся пленки. Пленка прижимается к поверхности аппликатора вследствие различия внешнего атмосферного давления и пониженного давления, создаваемого текущей в аппликаторе жидкостью. Повышенная температура растворов и их специальный состав позволяют заканчивать обработку фотографических материалов, имеющих эмульсионные слои с достаточной температурой плавления, за 20—30 сек. Конструкция машины и используемый в ней технологический процесс позволяют получать полностью обработанные и высушенные негативы через 2 мин. после начала их обработки. Илл. — 4.

УДК 771.431.35+778.534.3

Современные цветные кинопленки. С. А. Бонгард, А. Н. Иорданский. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 275—288.

Рассмотрены ассортимент и основные характеристики цветных кинопленок, выпускаемых в СССР и крупнейшими зарубежными киноленточными предприятиями.

Описаны основные особенности строения и фотографические свойства цветных негативных и позитивных пленок, а также пленок для контрастирования. Рассмотрены наиболее употребительные схемы контрастирования цветных фильмов. Показана эволюция в свойствах пленок ведущих фирм за последние годы и высказаны некоторые соображения о тенденциях их совершенствования и применении.

Рассмотрены основные типы цветных обрабатываемых кинопленок, применяемых как для съемки фильмов, так и для получения с них дубликатов. Указаны

основные схемы тиражирования кинофильмов, снятых на обрабатываемых пленках, и киноленты для этой цели.

Подчеркнута необходимость выпуска для целей кинематографии комплектов пленок, включающих согласованные по свойствам пленки для съемки и массового получения копии. Табл. — 5, илл. — 4, библи. — 4.

УДК 77.023+77.024+775.19

О технологии обработки кинолент в США. Н. В. Трофимова. Сб. «Успехи научной фотографии», изд. «Наука», Лен. отд., Л., 1968, т. 13, стр. 289—298.

Даются краткие сведения об обработке кинолент на ряде крупных кинолабора-

торий США, которые посетила делегация советских кинематографистов в 1964 г. Кроме организационной структуры различных предприятий, описывается используемое проявочное оборудование, применяемые режимы обработки цветных пленок, основные фотографические параметры обработки разных пленок, условия поддержания постоянства состава рабочих обрабатывающих растворов, сквозной фотографический контроль технологического процесса и др. Рассматриваются также новые направления в технологии обработки кинолент, относящиеся к применению процесса обработки кинолент путем нанесения на них обрабатывающего раствора в проявочных машинах «Визкомат» Кодак, печати фильмокопий с использованием «пузырькового» процесса Кальвар и др. Табл. — 1, илл. — 1.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редакции	3
I. Механизм и кинетика фотографического проявления	
В. И. Шеберстов. Современные представления о механизме избирательного действия проявителей на фотографические слои	5
К. В. Чибисов, Ж. Л. Броун. Эволюция примесных центров в эмульсионных микрокристаллах и природа центров проявления	22
Ю. Н. Гороховский, Г. Л. Половцева, А. Л. Шамшева. Кинетика начальной стадии фотографического проявления. I. Фотометрическое исследование	30
Ю. Н. Гороховский, В. П. Купчинская-Баранова, В. Г. Баранова. Кинетика начальной стадии фотографического проявления. II. Микроаналитическое исследование	41
В. А. Вейденбах. Проявление фотографического изображения как необратимый восстановительный процесс	45
В. А. Вейденбах. Зависимость проявления фотографического изображения от окислительно-восстановительного потенциала	49
Н. В. Полякова. Некоторые особенности проявления роданосеребряной фотографической эмульсии	53
В. Д. Руль, Г. В. Дерстуганов. Исследование физического проявления в процессах фотографического обращения	57
<u>С. Г. Богданов</u> . О механизме супераддитивности фотографического проявления металлогидрохиноновыми проявителями	62
Г. Г. Багаева, Ю. Н. Гороховский. Статистическое исследование кинетики проявления отдельных эмульсионных микрокристаллов	68
II. Проявляющие вещества и их свойства	
К. С. Ляликов. Опыт истолкования связи между строением и проявляющей способностью органических соединений	77
М. С. Хайкин, Д. Б. Шамильская, И. И. Левкоев. О проявляющих свойствах 3-алкил-4-аминопиразолонов (5)	86
Д. Б. Шамильская, М. С. Хайкин, В. И. Шеберстов, Г. В. Дерстуганов, А. С. Фахрутдинов. Исследование проявляющих свойств производных 7,8-диоксикумарина	93
Ц. С. Арнольд, Р. Б. Журин, В. Н. Ивина. Исследование активирующего действия 1-н-аминофенил-3-аминопиразолина при проявлении цветных негативных пленок	100
В. Л. Абритаии, Р. Б. Журин, Н. И. Симонова, В. И. Шеберстов, Д. Е. Шутьгина. Исследование супераддитивного действия производных пиразолидона-3 с оксифенолами, аминофенолами и фенилгидраминами при черно-белом проявлении	109
Ю. Е. Усанов, Г. П. Фаерман. О супераддитивном действии фенидона и его производных	118
Г. П. Сееников. Исследование реакций цветного проявления и продуктов окисления проявляющих веществ полиграфическим методом	125
В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, В. К. Белоглазова. Осциллополиграфический метод определения проявляющих веществ в растворах проявителя	132
	313

В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, М. С. Хайкин, В. К. Белоглазова. Осциллополюрографические характеристики 3-алкил-4-аминопиразолонов(5) и их фотографические свойства	137
В. М. Гороховский, Н. М. Кузовенко, Д. Б. Шамильская. Определение сохранности аминопипразолинового проявителя осциллополюрографическим методом	140
III. Роль компонентов проявителей и их влияние на результаты проявления	
Г. П. Фаерман. Исследование влияния органических антиувалирующих веществ на процесс проявления	142
Н. Н. Шишкина. О действии полиэтиленгликоля в процессе проявления	151
А. М. Чураева, В. И. Шеберстов, Н. В. Макаров, Т. Г. Овечкина. Исследование сенсibilизирующего действия полиэтиленгликолей в фотографических эмульсиях и проявителях	158
Н. М. Зюскин. О функциях некоторых тиазиновых красителей при фотографическом проявлении	168
Л. В. Красный-Адмони. Исследование некоторых закономерностей дубящего проявления	174
Е. Ф. Руль, М. С. Хайкин, Г. В. Дерстуганов, З. В. Бабекина. Исследование дубяще-проявляющих свойств производных 7,8-диоксикумарина	181
Б. Б. Беркенгейм, Т. Н. Байкалова, Е. А. Коробова, Э. Я. Поттшман. Особенности процесса дубящего проявления матриц	188
В. Я. Михайлов. О влиянии условий проявления на резкость изображения	190
Г. В. Дерстуганов. О влиянии состава проявителя и условий проявления на воспроизведение фотографическим слоем мало контрастных деталей изображения	198
IV. Технология обработки фотокиноплёнок и быстрые процессы	
Л. П. Крылов. Унификация процесса проявления черно-белых плёнок на отечественных кинопредприятиях	202
С. М. Антонов, Г. Г. Двигубский. О черно-белых кинонегативах	207
Е. А. Иофис. Обработка негативных киноплёнок на киностудиях художественных фильмов	213
Н. Г. Масленкова, Н. И. Кириллов. Проявление негативного материала до низких значений коэффициента контрастности	216
А. П. Стрельникова, Л. А. Козырева, Н. И. Кириллов. Исследование процессов раздельной обработки цветной позитивной плёнки с предварительным черно-белым проявлением фонограммы и без него	220
А. П. Стрельникова, Л. А. Козырева, В. В. Раковский. Характеристика фонограмм, полученных в различных раздельных процессах обработки цветной плёнки	230
М. Н. Горина, Г. Г. Чурилин. Исследование возможности унификации химико-фотографической обработки черно-белых аэрофотоплёнок	236
Н. П. Лаврова, В. Е. Александров. Проявительный прибор перематывающего типа для аэрофотоплёнок	240
И. Б. Блюмберг, Р. В. Димитров. Кинетика скоростной обработки фотокиноматериалов. I. Теория вопроса	243
И. Б. Блюмберг, Р. В. Димитров. Кинетика скоростной обработки фотокиноматериалов. II. Экспериментальное исследование	249
М. Е. Архангельский, С. А. Недужий. Интенсификация процессов обработки фотокиноматериалов в акустическом поле	257
М. Е. Архангельский, В. В. Капитонов, С. А. Недужий. Некоторые особенности способа акустической турбулентной пограничного слоя	266
О. Я. Митрасов, Г. П. Фаерман, Л. С. Шмелькин. О новом типе машины для быстрой обработки рулонных фотографических материалов	269
С. А. Бонгард, А. Н. Норданский. Современные цветные киноплёнки	275
Н. В. Трофимова. О технологии обработки киноплёнок в США	289

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ, Т. XIII.

Химико-фотографическая обработка фотокиноматериалов

Утверждено к печати
Комиссией по химии фотографических процессов

Редактор издательства Н. К. Зайкин
Технический редактор Г. А. Смирнов
Корректоры А. А. Гюльбург, Л. В. Жуковская и И. П. Кулик

Сдано в набор 8/VII 1967 г. Подписано к печати 2/IV 1968 г.
РИСО АН СССР № 23-64В. Формат бумаги 70×108 1/4. Бум. л. 10 1/2.
Печ. л. 19 1/4 + 6 вкл. (1 печ. л.) = 29,05 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 25,62.
Изд. № 3455. Тип. зак. № 694. М-11443. Тираж 1400.
Бумага типографская № 1. Цена 1 р. 30 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д. 1

1-я тип. издательства «Наука», Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ

Борисенко А. И. Защита молибдена от высокотемпературной газовой коррозии. 1960. 84 к. Цена 33 к.

Борисенко А. И. Защита ниобия от высокотемпературной газовой коррозии. 1961. 40 стр. Цена 18 к.

Вольнов И. И. Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. 1964. 123 стр. Цена 55 к.

Голубев А. И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. 1961. 198 стр. Цена 80 к.

Добрынина Т. А. Перекись лития. 1964. 51 стр. Цена 15 к.

Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. 1965. 438 стр. Цена 2 р. 83 к.

Исследования в области химии силикатов и окислов. Сборник статей. 1965. 314 стр. Цена 2 р.

Коррозия и защита конструкционных сплавов. 1966. 311 стр. Цена 1 р. 35 к.

Морозов И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. (Физико-химические основы). 1966. 253 стр. Цена 99 к.

Редкоземельные элементы. (Комплексные соединения, методы получения, физико-химические свойства). 1963. 391 стр. Цена 1 р. 83 к.

Роде Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. 1962. 279 стр. Цена 1 р. 30 к.

Тихонов М. К. Коррозия и защита морских сооружений из бетона и железобетона. 1962. 120 стр. Цена 55 к.

Термический и окислительный пиролиз топлив и высокополимерных материалов. 1966. 215 стр. Цена 85 к.

*ЗАЯВКИ НА КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»
НАПРАВЛЯЙТЕ В МАГАЗИНЫ КОНТОРЫ
«АКАДЕМКНИГА»*

Адреса магазинов:

*Москва, В-463, Мичуринский пр., 12,
«Академкнига», магазин «Книга — почтой»;*

*Ленинград, Д-120, Литейный пр., 57,
«Академкнига», магазин «Книга — почтой»*

Заказы выполняются наложенным платежом

213

1 р. 80 к.