

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

УСПЕХИ  
НАУЧНОЙ  
ФОТОГРАФИИ



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

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

# УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XIV

СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ  
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

766227  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Ленинград · 1970

766227  
Писать разборчиво  
Шифр . . . П1330  
Автор .. Юнгелд  
Имя  
Фамилия

Редакционная коллегия:

канд. техн. наук А. В. Борин, д-р хим. наук, профессор Ю. Н. Гороховский,  
канд. хим. наук А. В. Казимов, д-р физ.-мат. наук А. Л. Картужанский (отв.  
ред.), канд. хим. наук Г. П. Крушнов, чл.-корр. АН СССР К. В. Чибисов,  
д-р техн. наук В. И. Шеберстов

ОТ РЕДАКЦИИ

Настоящий XIV том «Успехов научной фотографии» посвящен двум взаимосвязанным проблемам фотографической науки и практики — старению и стабилизации фотографических материалов.

Старение эмульсионных слоев фотографических материалов, т. е. изменение их свойств (чаще всего падение чувствительности и рост вуали) в течение времени между их изготовлением и использованием, пока еще остается главной причиной, по которой фотографические материалы приходят в негодность. По-видимому, полное устранение старения как явления возможно, но в большинстве случаев этого и не нужно, достаточно добиться хотя бы значительного замедления старения. Поэтому различные способы такого замедления представляют большой практический интерес и способствуют решению важной технической и экономической задачи. Вот почему проблема старения оказывается тесно связанной с проблемой стабилизации — второй из проблем, составляющих предмет данного тома. При этом под стабилизацией понимается торможение старения путем введения ряда веществ — стабилизаторов, преимущественно органических соединений некоторых классов. Вводить стабилизаторы можно не только на различных этапах изготовления фотографических эмульсий, но и в готовые эмульсионные слои; моментом введения может выступать также стадия проявления, чему, в частности, посвящен целый раздел данного тома.

Интерес к проблемам старения и стабилизации обусловлен не только их прикладным значением, но и тем местом, которое они занимают в теории фотографических процессов. Дело в том, что старение является непосредственным результатом эволюции примесных центров, создаваемых в микрокристаллах фотографической эмульсии при ее изготовлении и определяющих ее основные фотографические свойства — чувствительность и вуаль. Поэтому исследование закономерностей и механизма старения есть в конечном счете получение дополнительной информации о природе и свойствах носителей важнейших свойств фотографической эмульсии, тем более что значительную роль в старении играют, как показывает опыт, эволюционные процессы, которые являются прямым продолжением процессов образования и роста примесных центров во время изготовления эмульсии. Не меньшее значение для выяснения механизма различных явлений в такой сложной физико-химической си-

п 66227  
Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

стеме, как фотографическая эмульсия, имеет и изучение ее взаимодействия с органическими стабилизаторами.

Все это вполне объясняет, почему изучением старения и стабилизации синтезом и испытанием новых стабилизаторов в настоящее время занимаются во многих научно-исследовательских учреждениях нашей страны в Москве, Ленинграде, Киеве, Казани, Шостке и других городах. Указанным выше вопросам было также специально посвящено очередное 19-е совещание по научной фотографии, проходившее с 27 по 30 сентября 1967 г. в Казани. Именно тексты докладов на этом совещании составили основу данного тома. Собранные и опубликованные вместе, эти доклады дадут возможность многочисленным читателям, не участвовавшим в совещании, получить представление о современном состоянии проблем старения и стабилизации и их перспективах, об имеющихся в этой области достижениях и об основных вопросах, скорейшее решение которых имеет наибольший научный интерес и практическую ценность. Вместе с докладами казанского совещания в данный том вошли некоторые работы аналогичные по тематике, но не докладывавшиеся на совещании по тем или иным причинам; в оглавлении такие работы отмечены звездочкой

## I. СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ И АНТИВУАЛИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ИХ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ

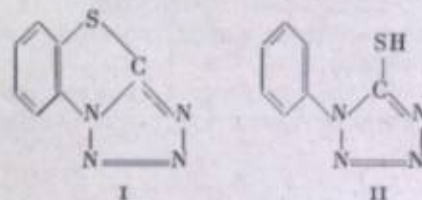
Л. Ф. АВРАМЕНКО, Ю. Б. ВИЛЕНСКИЙ, Б. М. ИВАНОВ,  
И. А. ОЛЬШЕВСКАЯ, В. Я. ПОЧИНОК, Л. И. СКРИШНИК,  
Л. Н. ФЕДОРОВА, И. П. ФЕДОРОВА

### СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛОВ, ТРИАЗОЛОВ, ТРИАЗЕНОВ И АЗОСОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫМ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ ЭМУЛЬСИЯМ

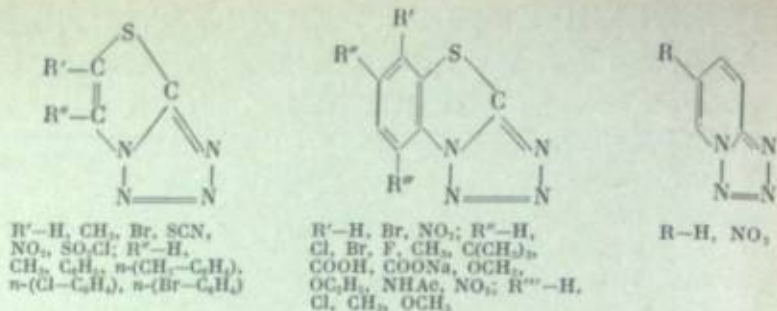
#### I. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

В лабораториях кафедр органической химии и химии мономеров и полимеров Киевского государственного университета начиная с 1957 г. было синтезировано свыше 300 различных стабилизаторов фотографических эмульсий. Исследование этих соединений в Шосткинском филиале НИИХимФото в качестве добавок к галогенидосеребряным фотоэмульсиям показало, что многие из веществ стабилизируют, деэмульгируют, депрессируют или оптически сенсibilизируют фотоэмульсии. Кроме того, установлено, что фотографическая активность изученных соединений зависит от их строения. В связи с этим были проведены специальные исследования химических свойств и тонкого строения синтезированных веществ.

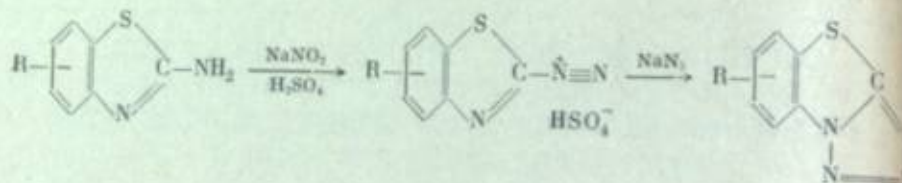
**Тетразолы.** Началом поисков стабилизаторов фотографических эмульсий среди тетразолов послужили работы, которые проводились в КГУ с 1947 г. в области конденсированных тетразолов; была замечена некоторая аналогия в строении тетразоло-(1,5в)-бензтриазола (I) и 1-фенил-5-меркаптотетразола (II), известного в качестве стабилизатора фотоэмульсий:



В связи с этим для фотографических испытаний было синтезировано около 40 конденсированных тетразолов [1—9] со следующими общими формулами:



Большинство соединений синтезировали по методу, разработанному в КГУ и заключающемуся в диазотировании аминов нитрозилсерной кислотой с последующей обработкой образовавшихся солей диазоазидом натрия в кислой среде:



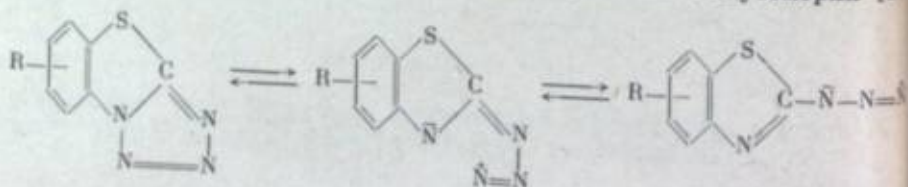
Полученные соединения — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях; некоторые из них растворяются в воде.

Конденсированные тетразолы обладают некоторыми свойствами моноциклических тетразолов: они устойчивы по отношению к концентрированным кислотам, нитруются, сульфурются и бромруются. Тетразольное кольцо не разрушается при действии окислителей. Например, окисление 6-метил-тетразоло-(1,5в)-бензотиазола перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию 6-карбокситетразоло-(1,5в)-бензотиазола [1].

Конденсированным тетразолам свойственны некоторые реакции, характерные для азидов. Так, при взаимодействии многих из них (например, тетразоло-(1,5в)-бензотиазола и его производных) с металлоорганическими соединениями или с цианидом натрия (калия) образуются триазены. Некоторые же конденсированные тетразолы при действии вышеуказанных реагентов остаются без изменения, например пиридинотетразол.

В результате фотографических исследований тетразолов было найдено, что тетразоло-(1,5в)-бензотиазол и его производные, 6-нитропиридинотетразол, 6-фенилтиазоло-(2,3е)-тетразол и 1-фенил-5-меркаптотетразол, его дисульфид являются хорошими стабилизаторами хлоросеребряной эмульсии, а пиридинотетразол, тетрагидротетразоло-(1,5в)-бензотиазол, пентаметилтетразол, алкильные производные тиазоло-(2,3е)-тетразола и моноциклические тетразолы и азиды, подобные первым по строению этим свойствам не обладали.

Для объяснения такого поведения конденсированных тетразолов мы допустили существование у них азидо-тетразольной таутомерии [10]

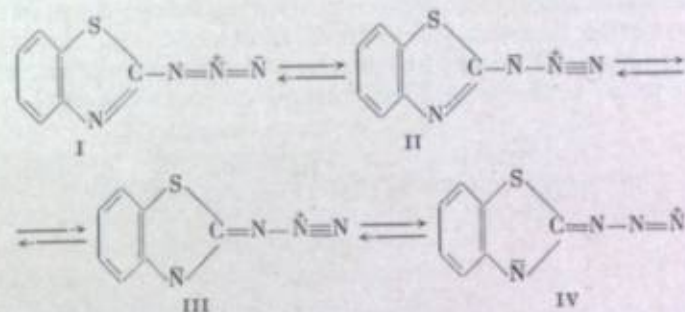


Инфракрасной спектроскопией было показано, что состояние азидо-тетразольного равновесия зависит от строения тетразола и характера заместителей, природы растворителя, в котором проводится реакция, и от химического характера реагента, который действует на конденсированный тетразол [1—3, 8].

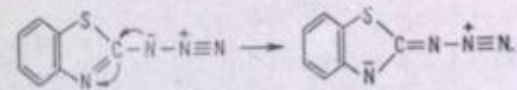
Явление азидо-тетразольной таутомерии привлекло внимание ряда химиков как в нашей стране [11—17], так и за рубежом [18—22], и в настоящее время интенсивно изучается на различных гетероциклических системах.

Исследование этого явления позволило нам объяснить, почему не все конденсированные тетразолы являются стабилизаторами хлоросеребряных эмульсий. Мы исходили из того, что конденсированные тетразолы не содержат водорода, способного замещаться на металл, и поэтому простое солеобразование, подобное тому, какое наблюдается для 1-фенил-5-меркаптотетразола, здесь невозможно. Согласно нашей гипотезе, стабилизация фотоэмульсии конденсированными тетразолами связана с адсорбцией их полярных азидных форм, но при условии определенного соотношения между величиной диполя и межионным расстоянием на поверхности решетки [7, 23].

Азидные формы конденсированных тетразолов могут иметь несколько электронных структур с различным распределением электронной плотности:



По-видимому, на кристаллах хлорида серебра адсорбируются формы с распределением электронной плотности, соответствующей структурам III или IV, так как азиды, например алифатические, фенилазид, 2-метил-6-азидобензотиазол, β-азидопиридин и некоторые другие, а также моноциклические тетразолы, например 5-аминотетразол, 1,4-дифенилтетразол, не обладают способностью стабилизировать фотоэмульсию. А значит, и стабилизирующими свойствами обладают только те конденсированные тетразолы, которые способны давать азидные формы с повышенной электронной плотностью на гетероциклическом атоме азота. Это может происходить из-за оттяжки отрицательного заряда азидогруппы на атом азота гетероцикла:



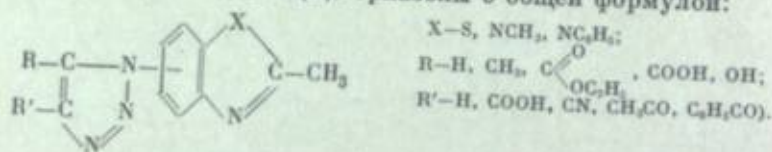
По-видимому, в тетразоло-(1,5в)-бензотиазоле и его производных такое смещение отрицательного заряда происходит под влиянием бензольного ядра. Наличие электроноакцепторных групп (нитро, карбоксильной и т. п.) усиливает это смещение. То же самое, вероятно, происходит и в 6-фенилтиазоло-(2,3е)-тетразоле. Алкильные производные тиазоло-(2,3е)-тетразола, по-видимому, не склонны давать в растворах азидные формы типа III или IV и поэтому не являются стабилизаторами.

Предложенная гипотеза подтверждается исследованием стабилизирующего действия пиридинотетразола и 5-нитропиридинотетразола на хлоросеребряную эмульсию: первый из них не является стабилизатором, а второй является. Исследование ИК-спектров этих соединений показало, что первое из них как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии существует только в тетразольной форме, а второй в растворах существует в виде равновесной смеси азидной и тетразольной форм. При образовании полярных структур азидных форм с необходимой для адсорбции величинной диполя следует допустить также возможность индуктивного действия ионной решетки галогенида серебра на равновесную систему азид—тетразол.

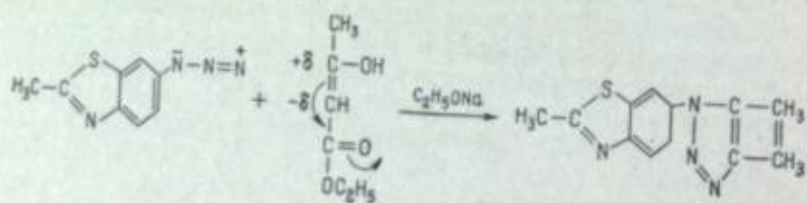
Не исключено, что в основе стабилизирующего действия этих веществ лежат и другие причины, например комплексообразование. Так, найдено, что тетразола-(1,5e)-бензтиазол образует с нитратом серебра комплексное соединение.

**Триазолы.** В качестве стабилизатора фотоэмульсий давно известен бензотриазол. Мы решили исследовать фотографические свойства также и других триазолов, и в первую очередь 2-метилтриазоло-(6,7л)-бензтиазола и 2-метилтриазоло-(4,5л)-бензтиазола, ранее синтезированных С. Г. Фридрихом [24]. Оказалось, что они способны стабилизировать фотоэмульсии.

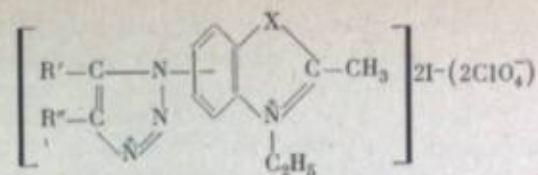
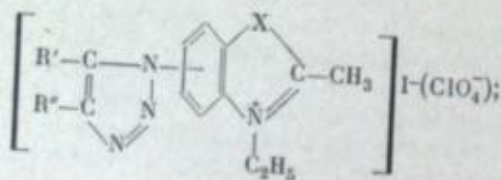
Возникают вопросы, обязательно ли стабилизаторы-триазолы должны быть конденсированными и обязательно ли в их молекуле должен присутствовать активный водород, способный замещаться на металл. Для ответа на эти вопросы было синтезировано и исследовано свыше 20 триазолов другого типа, а именно 1,2,3-триазолы с общей формулой:



Эти триазолы получали при конденсации соответствующих азидов с веществами, содержащими активную метиленовую группу или тройную связь (например, ацетил- и бензоилацетоны, циануксусный, малоновый и ацетоуксусный эфиры, фенилпропиоловая и ацетилендикарбоновая кислоты, фетилацетилен, ацетилен и т. д.). Так, с ацетоуксусным эфиром реакция протекает по схеме:



Синтезированные 1,2,3-триазолы превращались в четвертичные соли, а последние затем в цианиновые красители. При этом были получены как моно-, так и двуцетвертичные соли:



Полученные 1, 2, 3-триазолы также оказались в большей или меньшей степени стабилизаторами хлоросеребряных фотоэмульсий [25]. Интересно, что при переходе к цианиновым красителям стабилизирующее действие сохраняется и одновременно приобретаются сенсibilизирующие свойства, т. е. они являются веществами комбинированного действия на эмульсию.

**Триазены.** В 1,2,3-триазаолах атомы азота стоят рядом. Но обязательно ли для получения стабилизирующего действия три атома азота должны входить в кольцо? В частности, могут ли триазены, которые содержат такую же цепь из трех атомов азота, как и 1,2,3-триазолы, быть стабилизаторами фотоэмульсий? Для ответа на эти вопросы были синтезированы различные индивидуальные триазены (алифатические, жирноароматические и ароматические), а также их производные, содержащие остатки гетероциклов: пиридина, пиримидина, тетразола, триазола, тиазола, бензтиазола и некоторых других [26—28].

Многие триазены оказались хорошими стабилизаторами хлоросеребряных эмульсий, причем найдены некоторые отчетливые закономерности их действия. Так, фотографическая активность триазенов зависит от степени электроотрицательности радикалов, связанных с триазеногруппой. Фотографически неактивными являются алифатические, жирноароматические, жирногетероциклические триазены и диазоаминобензол со многими его симметрическими производными. Но фенил-*n*-нитрофенилтриазен стабилизирует, депрессирует и деуалирует хлоросеребряную эмульсию; два последних свойства обнаруживаются и в случае бромосеребряной эмульсии. Аналогичная картина обнаруживается при замене одного из фенильных радикалов в молекуле дифенилтриазена на остатки антрахинона, пиридина, пиримидина, тетразола и бензтиазола. Все эти группы являются акцепторами электронов, и наличие их в радикалах триазенов является необходимым условием фотографической активности триазенов, причем радикалы должны различаться по степени электрофильности. Например, 1,3-ди-(*n*-нитрофенил)-триазен стабилизирует и депрессирует хлоросеребряную эмульсию значительно слабее, чем фенил-*n*-нитрофенилтриазен. Антрахинонилфенилтриазен втрое активнее антрахинонил-*n*-нитрофенилтриазена и как стабилизатор, и как деуалент. По сравнению с фенил-(бензтиазолил-3)-триазеном *n*-нитрофенил-(бензтиазолил-2)-триазен и ди-(бензтиазолил-2)-триазен обладают существенно меньшим стабилизирующим эффектом и вовсе лишены способности к оптической сенсibilизации. Не являются стабилизаторами и фенил-(4,5-диалкилтиазолил-2)-триазены, возможно потому, что тиазольный остаток в них недостаточно электроотрицателен. По-видимому, как и в случае конденсированных тетразолов, стабилизирующее действие связано с образованием ионо-дипольного соединения между полярной молекулой триазена и решеткой галогенида серебра.

Двузамещенные несимметрические триазены, как правило, фотографически более активны, чем трехзамещенные, но и последние сохраняют некоторую фотографическую активность. Последнее обстоятельство показывает, что механизм стабилизации не может быть объяснен простым солеобразованием, как это приписано, например, 1-фенил-5-меркапто-тетразолу и некоторым другим применяемым в настоящее время стабилизаторам фотоэмульсий [29].

Способность к оптической сенсibilизации хлоросеребряной фотоэмульсии, характерная для многих исследованных триазенов, например фенилпиримидилтриазена, фенилбензотриазолилтриазена и их производных, в видимому, также связана с дипольным строением молекул, адсорбированных на ионной решетке галогенида серебра.

**Азосоединения.** Дальнейшее выяснение механизма стабилизирующего действия было проведено с использованием различных азосоединений с общей формулой  $R-N=N-R'$ , где  $R$  — гетероциклический остаток (пиридина, пиримидина, хинолина, тиазола, бензотиазола, бензимидазола, пиразола и др.), а  $R'$  — арил или гетероциклический остаток.

Оказалось, что фотографической активностью обладают только несимметрические азосоединения, содержащие гетероциклические остатки [30, 31]. Например, 2-амино-4-метил-5-фенилтиазолил, 2-метил-6-(2-амино-4'-метилтиазолил-5'-азо)-бензотиазол и т. д. являются стабилизаторами и сенсibilизаторами хлоросеребряных фотоэмульсий, а 2-метил-6-(2'-метилбензотиазолил-азо)-бензотиазол не является стабилизатором. По-видимому, механизм стабилизирующего действия тетразолов, триазолов триазенов и азосоединений в общем аналогичен.

Из полученных азосоединений были синтезированы также их четвертичные соли, а затем цианиновые красители, обладавшие в ряде случаев комбинированным действием, как и красители, полученные из триазолов

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Я. Починок, Л. Ф. Авраменко, Укр. хим. ж., 1962, 28, 511.
- [2] Л. Ф. Авраменко, В. Я. Починок, Ю. С. Розум, Ж. общ. химии, 1963, 33, 980.
- [3] Л. Ф. Авраменко, В. Я. Починок, Ю. С. Розум, Ж. общ. химии, 1964, 34, 278.
- [4] Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Вилениский, Л. К. Гусева, Б. М. Иванов, В. Я. Починок, З. И. Стеклиникова, Г. П. Фаерман, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 295.
- [5] Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Вилениский, Б. М. Иванов, С. Д. Зайцев, В. Я. Починок, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 419.
- [6] В. Я. Починок, Б. М. Иванов, Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Вилениский, Авт. свид. СССР 123842 от 1 VIII 1959.
- [7] В. Я. Починок, Л. Ф. Авраменко, Acta Univ. Debrecen L. Kossuth. Ser. Phys. et Chimica, 1966, 131.
- [8] Л. Ф. Авраменко, Автореф. дисс. КГУ, Киев, 1967.
- [9] В. Я. Починок, С. Д. Зайцева, Р. Г. Эльгорт, Укр. хим. ж., 1951, 17, 509.
- [10] В. Я. Починок, Хим. сборн. КГУ, 1956, 7, 175.
- [11] Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Н. П. Беднягина, Л. Б. Сеякина, Л. Ф. Липатова, ДАН СССР, 1961, 141, 1388.
- [12] И. Н. Гончарова, И. Я. Постовский, Ж. общ. химии, 1963, 33, 2475.
- [13] И. Я. Постовский, И. Н. Гончарова, Ж. общ. химии, 1964, 34, 2334.
- [14] Н. Б. Смирнова, И. Я. Постовский, Ж. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 1964, 9, 711.
- [15] Н. И. Верещагина, И. Я. Постовский, Ж. общ. химии, 1964, 34, 1745.
- [16] И. Я. Постовский, Н. И. Верещагина, С. Л. Мерцалов, Химия гетероциклич. соед., 1966, 1, 130.
- [17] И. Я. Постовский, Н. Б. Смирнова, ДАН СССР, 1966, 171, 1136.
- [18] G. A. Reynolds, I. A. Van Allan, J. Organ. Chem., 1959, 24, 1478.
- [19] J. H. Boyer, E. J. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 4671.
- [20] C. Temple, J. A. Montgomery, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 2946.
- [21] C. Temple, J. A. Montgomery, J. Organ. Chem., 1965, 30, 826.
- [22] C. Temple, M. C. Thorpe, W. C. Coburn, J. A. Montgomery, J. Organ. Chem., 1966, 31, 935.
- [23] Б. М. Иванов, Автореф. канд. дисс., НИКФИ, М., 1964.
- [24] С. Г. Фридман, Ж. общ. химии, 1962, 32, 1461.

- [25] Ю. Б. Вилениский, Б. М. Иванов, В. Я. Починок, Л. Ф. Авраменко, А. М. Шемет, Авт. свид. СССР 138487 от 13 IV 1961.
- [26] Ю. Б. Вилениский, Б. М. Иванов, В. А. Ковтун, В. Я. Починок, Р. В. Тимофеева, Л. Н. Федорова, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 34.
- [27] Ю. Б. Вилениский, С. Д. Зайцева, Б. М. Иванов, В. А. Ковтун, Л. И. Матусевич, В. Я. Починок, И. А. Рогачева, Р. В. Тимофеева, Л. Н. Федорова, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 121.
- [28] Л. И. Скрипник, В. Я. Починок, Химия гетероциклич. соед., 1967, 2, 292.
- [29] Г. П. Фаерман, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 235.
- [30] Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Вилениский, Б. М. Иванов, В. А. Ковтун, В. Я. Починок, Р. В. Тимофеева, Л. Н. Федорова, Авт. свид. СССР 170290 от 22 II 1965.
- [31] Ю. Б. Вилениский, Б. М. Иванов, В. Я. Починок, Е. М. Скрипник, Р. В. Тимофеева, И. П. Федорова, Авт. свид. СССР 176487 от 31 VIII 1965.

1.4 мк). Варьирование состава твердой фазы первой эмульсии осуществляли заменой некоторого количества хлорида калия при синтезе на эквивалентное количество бромида. Стабилизирующие, депрессирующие и

Л. Ф. АВРАМЕНКО, Ю. Б. ВИЛЕНСКИЙ, Б. М. ИВАНОВ,  
Н. В. КУДРЯВСКАЯ, И. А. ОЛЬШЕВСКАЯ, В. Я. ПОЧИНОК,  
Л. И. СКРИШНИК, Л. И. ФЕДОРОВА, И. П. ФЕДОРОВА

### СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛОВ, ТРИАЗОЛОВ, ТРИАЗЕНОВ И АЗОСОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К ГАЛОГЕНИДОСЕРЕБРЯНЫМ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ ЭМУЛЬСИЯМ

#### II. ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ

В ходе испытаний веществ, синтез и свойства которых описаны в предыдущей статье, было замечено, что если исследуемое вещество обладает фотографической активностью, то влияние последней только на какой-либо один сенситометрический параметр наблюдается редко. Оказалось также, что активность веществ зависела и от некоторых свойств эмульсии (состава твердой фазы, pH, pAg). Последнее обстоятельство вызвало необходимость при оценке фотографической активности четко разделять разные свойства исследуемых веществ, а также изучать зависимость этих свойств от эмульсионных параметров.

Количественная оценка действия исследуемых веществ — стабилизирующего (Ст), депрессирующего (Дп) и деувалирующего (Дв) — проводилась по показателям, определяемым (в %) из деформации исходных кинетических кривых созревания (рис. 1) [1]:

$$\text{Ст} = 100 \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1}; \quad \text{Дп} = 100 \frac{\Delta S}{S_{\text{макс}}}; \quad \text{Дв} = 100 \frac{\Delta D}{D_0}$$

Численные значения этих показателей еще не дают указаний на какой-либо определенный физико-химический механизм действия исследуемого вещества. Например, депрессия светочувствительности может явиться следствием захвата веществом электронов проводимости, но может возникнуть и в результате простого торможения проявления. Кроме того, необходимо учитывать и сенсibiliзирующие свойства исследуемых веществ. В данной работе поэтому, кроме чисто фотографических исследований, проводились сопоставления спектров поглощения спиртовых (водных) растворов исследуемых веществ со спектрами сенсibiliзации, а также отражения пластинок, политых слоями эмульсии, в которых были введены исследуемые вещества. Кроме того, для целей, о которых речь пойдет дальше, оказалось необходимым исследовать адсорбцию этих веществ на твердой фазе эмульсии.

Приводимые ниже результаты относятся к нейтральной низкочувствительной AgCl-фотоэмульсии (pH=6.9; pAg=6.2; средний диаметр микрокристаллов 0.14 мк) и к аммиачной высокочувствительной AgBr(I)-фотоэмульсии (pH=7.1; pAg=9.1; средний диаметр микрокристаллов

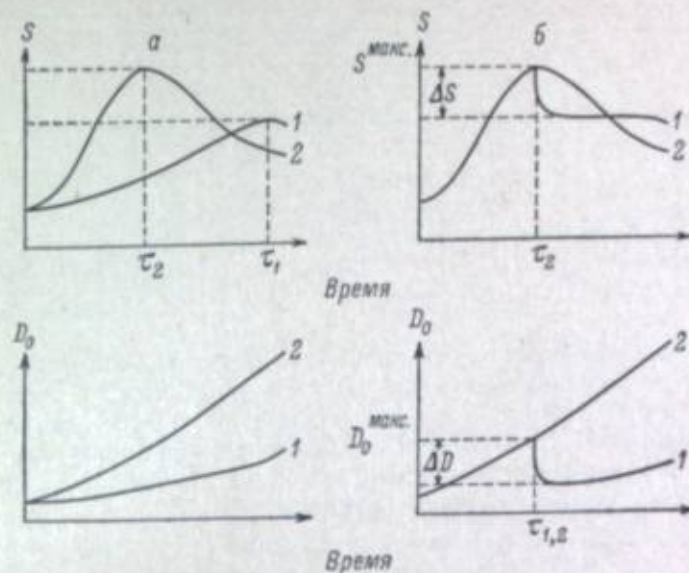


Рис. 1. Схема кинетики созревания галогенидосеребряной фотографической эмульсии в присутствии стабилизатора (1) и без него (2) при условии введения вещества в начале созревания (а) и в момент достижения максимальной светочувствительности (б).

деувалирующие свойства всех веществ изучали при введении их в концентрации  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal в эмульсии; при исследовании сенсibiliзирующего действия предварительно в специальных опытах находили оптимальные концентрации для введения этих веществ в эмульсию.

#### Исследованные вещества

Тиазолотетразолы и тетразолобензтиазолы (табл. 1). Эти вещества бесцветны и не являются оптическими сенсibiliзаторами. Их стабилизирующие и деувалирующие свойства усиливаются в ряду:

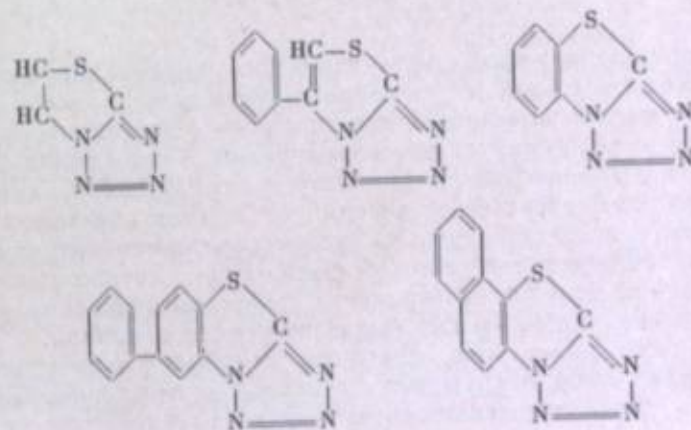




Таблица 1

Характеристики (в %) действия некоторых тиазолтетразолов и тетразолобензтиазолов на эмульсии

Вещество	AgCl-эмульсия			AgBr(I)-эмульсия		
	Ст	Дп	Дв	Ст	Дп	Дв
Тиазолтетразол . . . . .	0	0	0	0	0	0
4-Фенилтиазолтетразол . . . . .	45	45	10	0	32	0
Тетразолобензтиазол . . . . .	~100	11	10	0	0	0
Фенилтетразолобензтиазол . . . . .	~100	17	20	20	0	0
Нафтотиазолтетразол . . . . .	~100	62	31	40	30	0

Обнаружено, что алкил-, алкокси-, галоген-, алкиламино- и нитропроизводные тетразолобензтиазола также стабилизируют только AgCl-эмульсию, а депрессируют (хотя и в различной степени) как AgCl-, так и AgBr(I)-эмульсию [1—3]. Стабилизирующее действие этих веществ практически не зависит от pH и рAg исходной эмульсии, но сильно зависит от состава ее твердой фазы (рис. 2).

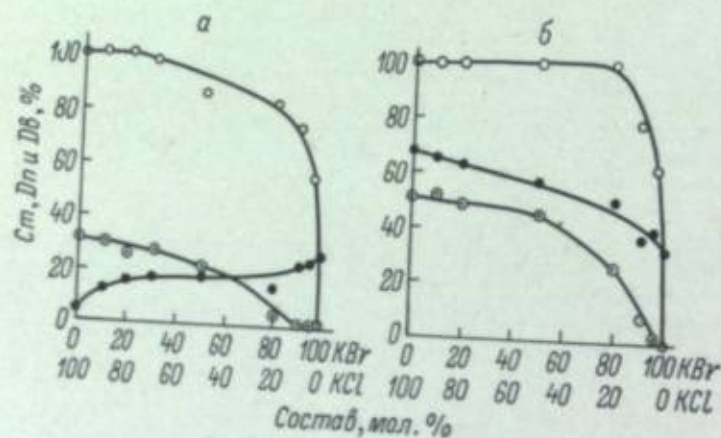


Рис. 2. Зависимость стабилизирующего (○), депрессирующего (●) и деуализирующего (□) действий 7-метокситетразоло-(1,5в)-бензтиазола (а) и 7-нитротетразоло-(1,5в)-бензтиазола (б) от состава твердой фазы Ag(Cl, Br)-эмульсии.

Между стабилизирующим, депрессирующим и деуализирующим действиями тиазолтетразолов и тетразолобензтиазолов, с одной стороны, и их адсорбцией на эмульсионных кристаллах — с другой, легко обнаружить связь. Судя по данным, приведенным на рис. 3 и 4 и в табл. 2, стабильной адсорбцией стабилизатора независимо от степени обратимой адсорбции, тогда как с последней связаны депрессирующее и деуализирующее действия. Важнейшим является то обстоятельство, что достаточно лишь незначительного заполнения поверхности необратимо адсорбированными веществами, чтобы стабилизация была практически полной.

В первой части работы уже отмечалось значение азидо-тетразольной таутомерии для стабилизирующего действия тетразолобензтиазолов. Если исходить из рассмотренного выше ряда от тиазолтетразола до наф-

Таблица 2

Характеристика стабилизирующего действия некоторых тиазолтетразолов и тетразолобензтиазолов

Вещество	AgCl-эмульсия			AgBr(I)-эмульсия		
	Ст, %	адсорбция *		Ст, %	адсорбция	
		необратимая	обратимая		необратимая	обратимая
Тиазолтетразол . . . . .	0	0	0	0	0	0
4-Фенилтиазолтетразол . . . . .	40	0.6	59	0	0	458
Тетразолобензтиазол . . . . .	~100	3.3	19	0	0	178
7-Метокситетразоло-(1,5в)-бензтиазол . . . . .	~100	3.9	87	0	0	589
7-Нитротетразоло-(1,5в)-бензтиазол . . . . .	~100	3.7	70	0	0	518
Нафтотиазолтетразол . . . . .	~100	2.8	90	0	9.9	379

\* Адсорбция выражена в процентах заполнения поверхности, и поэтому значения свыше 100% указывают на многослойное заполнение.

тиазолтетразола, то усиление стабилизирующего действия на AgCl-эмульсию в этом ряду сопровождается усилением электроотрицатель-

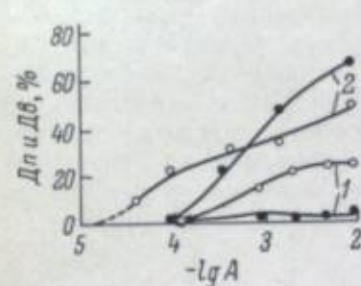


Рис. 3. Зависимость депрессирующего (●) и деуализирующего (○) действий 7-метокситетразоло-(1,5в)-бензтиазола (1) и 7-нитротетразоло-(1,5в)-бензтиазола (2) от логарифма их количества, обратимо адсорбированного на твердой фазе AgCl-эмульсии.

A — моль/моль AgCl.

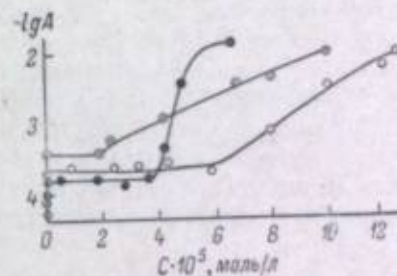
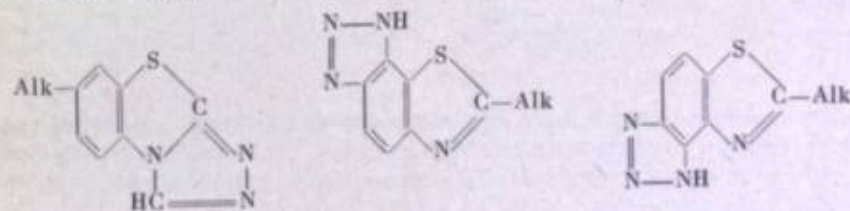


Рис. 4. Изотермы адсорбции на твердой фазе AgCl-эмульсии при 313° K.

○ — 7-метокситетразоло-(1,5в)-бензтиазол; □ — 7-нитротетразоло-(1,5в)-бензтиазол; ● — нафтотиазолтетразол.

ности гетероатома азота и облегчением образования структур III и IV (см. стр. 7). Ниже будет дано стереохимическое объяснение этой связи.

Конденсированные триазолы (табл. 3). Эффективность этих веществ усиливается в ряду

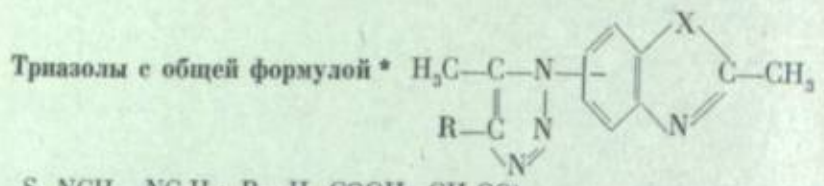


Нет каких-либо данных, говорящих о способности конденсированных триазолов к таутомерным превращениям.

Таблица 5

Характеристики (в %) действия некоторых конденсированных триазолов на эмульсии

Вещество	AgCl-эмульсия			AgBr(I)-эмульсия		
	Ст	Дп	Дв	Ст	Дп	Дв
Триазоло-(1,5в)-бензтриазол . . . . .	~100	44	66	63	23	8
7-Метилтриазоло-(1,5в)-бензтриазол . . . . .	~100	45	45	50	12	23
2-Метилтриазоло-(6,7-а)-бензтриазол . . . . .	~100	50	60	83	56	73
2-Метилтриазоло-(4,5-а)-бензтриазол . . . . .	~100	49	58	~100	~100	80



(X—S, NCH<sub>3</sub>, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R—H, COOH, CH<sub>3</sub>CO).  
 Установлено, что алкильные производные бензтриазолилтриазола и бензимидазолилтриазола фотографически малоактивны. Некоторым из них, например 1-(2'-метилбензтриазолил-6')-5-метилтриазолу и 1-(1',2'-диметилбензимидазолил-6')-5-метилтриазолу, свойственно несколько больше депрессировать AgCl-, чем AgBr(I)-эмульсию, но ни одно из этих веществ не годится в качестве стабилизатора или деуалента. Замена метильного радикала на фенильный по гетероатому в бензимидазоле приводит к усилению депрессирующего действия и появлению слабой стабилизирующей и деуалирующей свойств. Введение кислородсодержащего остатка — ацетильного или карбонильного — в триазольное кольцо еще более усиливает эффективность вещества; четвертичные соли этих соединений полностью или частично теряют стабилизирующие свойства (табл. 4).

Таблица 4

Характеристики (в %) некоторых производных бензимидазола на эмульсии

Вещество	AgCl-эмульсия			AgBr(I)-эмульсия		
	Ст	Дп	Дв	Ст	Дп	Дв
1-(1',2'-Диметилбензимидазолил-6')-5-метил-1,2,3-триазол . . . . .	0	33	0	0	11	0
1-(1'-Фенил-2'-метилбензимидазолил-5')-5-метил-1,2,3-триазол . . . . .	45	35	23	73	50	50
1-(1'-Фенил-2'-метилбензимидазолил-5')-5-метил-4-ацетил-1,2,3-триазол . . . . .	80	35	20	80	34	50
1-Фенил-2-метил-3-этил-5-(5'-метил-4'-ацетил-1',2',3'-триазолил-1)-бензимидазолий-поддц	Вуалирует			30	29	0

По сравнению с конденсированными тетразолобензтриазолами и триазолобензтриазолами рассмотренные двухъядерные стабилизаторы в среднем менее активны и менее избирательны в отношении природы твердой фазы фотографической эмульсии.

\* Кроме указанной группы триазолов, исследовались также их четвертичные соли.

Таблица 5

Сенсибилизирующие свойства различных красителей, обладающих стабилизирующим действием [4]

Вещество	AgCl-эмульсия		Максимум сенсибилизации, мик	Концентрация, моль/моль AgHal
	общая	на желтым фальтрон		
<p>Исходная эмульсия</p>	0.008	—	—	—
	0.096	0.056	575	5 · 10 <sup>-4</sup>
	0.260	0.080	580	4 · 10 <sup>-4</sup>
	0.400	0.066	600	3 · 10 <sup>-4</sup>
	γ	D <sub>5</sub>		
	2.5	0.04		
	2.6	0.01		
	2.6	0.01		
	2.5	0.01		

066227  
 Центральная научная  
 БИБЛИОТЕКА

Таблица

Характеристики (в %) действия некоторых производных триазенов на эмульсии

Вещество строения $R_1-NH-N=N-C_6H_4-R_2$		AgCl-эмульсия			AgBr(T)-эмульсия		
$R_1$	$R_2$	Ст	Дп	Дв	Ст	Дп	Дв
$C_6H_5$	H	0	26	0	0	42	0
	H	~100	19	29	0	16	18
	$NaSO_3$	~100	43	67	30	27	30
	$NaSO_3$	0	100	0	—	—	—
	H	~100	-28*	10	0	20	0
	H	~100	-236*	22	92	82	62
	$NaSO_3$	~100	-316*	75	94	77	0

\* Оптические sensibilizаторы.

**Стабилизаторы** — оптические sensibilizаторы на основе четвертичных солей триазолилбензтриазола и триазолилбензимидазола (табл. 5). У дианиновых красителей, полученных из четвертичных солей описанных выше двухядерных стабилизаторов, происходит частичное восстановление стабилизирующих свойств по сравнению с солями. Эти свойства остаются, однако, выраженными слабее, нежели у исходных бензтриазолилтриазолов и бензимидазолилтриазолов.

Как было установлено, в большинстве случаев концентрации этих веществ, оптимальные с точки зрения стабилизации, отличаются от таковых с точки зрения sensibilizации иногда на целый порядок.

**Триазены** (табл. 6, рис. 5). Среди этих соединений наиболее интересны гетероциклические триазены. В частности, диазоаминобензол [5] не является стабилизатором фотографических эмульсий, тогда как среди производных триазенов, содержащих остатки пиридина, триазола, тетразола, бензтриазола, имеется много эффективных стабилизаторов, в том числе стабилизаторов — оптических sensibilizаторов [6, 7]. Среди рассмотренных веществ, однако, только некоторые sensibilizуют AgCl-эмульсии, а в AgBr-эмульсиях они подавляют светочувствительность. Любая попытка объяснить это исходя из различий поглощения AgCl- и AgBr-эмульсий

недостаточна, поскольку спектр sensibilizации некоторых триазенов простирается за  $\lambda=550$  мкм.

Изотермы адсорбции триазенов на твердой фазе AgCl-эмульсии внешне сходны с соответствующими изотермами для конденсированных тетразолов (рис. 6). На рис. 6 вертикальной чертой отмечена концентрация, оптимальная как для оптической sensibilizации, так и для стабилизации. Ей соответствует следующие значения адсорбции (% заполнения): сум-

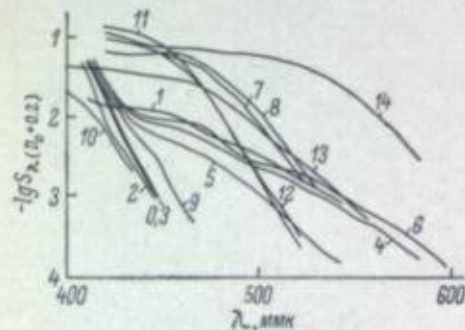


Рис. 5. Спектры sensibilizации (кривые спектральной чувствительности) AgCl-эмульсии при ее sensibilizации производными триазена.

1 — фенил-(*n*-нитрофенил); 2 — ди-(*n*-нитрофенил); 3 — пиридинил-2-(*n*-сульфофенил); 4 — *n*-толил-(4,5-диметилтриазолил-2); 5 — 4,4'-ди-(4'',5''-диметилтриазолил-2''-триазено)дифенил; 6 — *n*-сульфофенил-(4,5-диметилтриазолил-2); 7 — фенил-(бензтриазолил-2); 8 — *n*-сульфофенил-(бензтриазолил-2); 9 — *o*-наркоисфенил-(бензтриазолил-2); 10 — *n*-нитрофенил-(бензтриазолил-2); 11 — фенил-(2-метилбензтриазолил-6); 12 — *n*-толил-(2-метилбензтриазолил-6); 13 — *n*-сульфофенил-(бензтриазолил-6); 14 — 4,4'-ди(6''-метилбензтриазолил-2''-диазаминобензол-дисульфонила-2,2' (титановый желтый).  
0 — AgCl-несensibilizированная эмульсия.

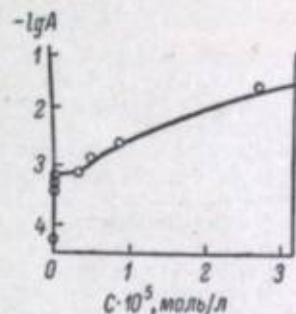
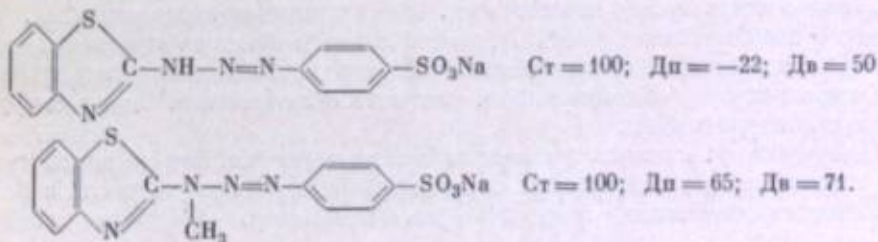


Рис. 6. Изотерма адсорбции фенил-(бензтриазолил-2)-триазена на твердой фазе AgCl-эмульсии при 313° К.

марная адсорбция 30.1, необратимая — 3.7, обратимая — 26.4. Легко доказать, что стабилизирующее действие рассматриваемых веществ обусловлено необратимой частью адсорбции и что sensibilizующий эффект необратимо адсорбированных веществ мал. Действитель-

но, если бы sensibilizация была обусловлена обратимо адсорбированным веществом, то непонятно, почему сравнительно малый эффект sensibilizации требует заполнения 26% поверхности монокристаллов.

Едва ли следует здесь привлекать общие соображения о механизме оптической sensibilizации, когда имеются данные (рис. 7) о сильной зависимости sensibilizующего действия триазенов от pH. Эта зависимость более совместима с предположением о химической природе такого действия. Последнее позволяет также понять, почему действие, при котором заполнение поверхности составляет 26.4%, сильно зависит от pH, а стабилизирующее действие, связанное с заполнением только лишь 3.7% поверхности, от pH не зависит. В частности, характерен такой факт: если в молекуле бензтриазолилфенилтриазена кислотный водород вообще исключить, заменив его метильным радикалом, то стабилизирующее действие такого производного в AgCl-эмульсии сохраняется, а sensibilizующее действие исчезает:



Таблица

Характеристики (в %) действия некоторых гетероциклических азосоединений на эмульсии

Вещество	AgCl-эмульсия			AgBr(I)-эмульсия		
	Ст	Дп	Дв	Ст	Дп	Дв
6-N-Диметиламинофенилазохинолидин	~100	— 33	55	40	~100	—
1-Фенил-3-метил-4-(n-сульфофенилазо)-5-оксипиразолон	0	100	0	0	52	0
2-Амино-4-метил-5-фенилазотиазол	70	—250	47	65	70	47
2-Амино-4-метил-5-(n-сульфофенилазо)-тиазол	~100	—633	50	75	60	0
2,3-Диметил-5-фенилазобензимидазол	~100	100	75	~100	100	54
2-Метил-5-фенилазобензотиазол	45	45	47	0	30	0
2-Метил-5-(n-оксифенилазо)-бензотиазол	73	—178	20	20	27	0
2-Метил-6-(n-диметиламинофенилазо)-бензотиазол	52	— 39	0	40	81	0
2-Метил-6-(n-нитрофенилазо)-бензотиазол	21	27	0	—	—	—
1-Фенил-2-метил-5-(8'-оксихинолинил-4'-азо)-бензимидазол	~100	82	0	~100	100	0
2-Метил-6-(1'-фенил-3'-метил-5'-оксипиразолил-2'-азо)-бензотиазол	~100	66	0	~100	100	0
1,2-Диметил-6-(1'-фенил-3'-метил-5'-оксипиразолил-4'-азо)-бензимидазол	73	33	42	50	100	0
2-Метил-5-(8'-оксихинолин-5'-азо)-бензимидазол	74	48	0	0	100	0
2-Метил-6-(2'-амино-4'-метилтиазолил-5'-азо)-бензотиазол	66	—212	50	65	66	0
2-Метил-5-(2'-амино-4'-метилтиазолил-5'-азо)-бензотиазол	68	—220	42	67	70	0
1-Фенил-2-метил-6-(2'-амино-4'-фенилтиазолил-5'-азо)-бензимидазол	~100	— 20	50	~100	100	0
6-Азобензотиазол	10	12	0	—	—	—

Гетероциклические азосоединения (табл. 7; рис. 8) [8]. Данные табл. 7 показывают, что среди рассматриваемых гетероциклических соединений так же как и среди гетероциклических триазенов, имеются депрессирующие стабилизаторы и стабилизаторы — оптические сенсibilizаторы (в AgCl-эмульсии, так как в AgBr-эмульсии все они являются депрессирующими стабилизаторами). Сенсibilizующие свойства наиболее ярко выражены у производных тиазола, бензотиазола, а также того и другого вместе. Производные хинолина, пиразолона и бензимидазола чаще всего являются депрессорами. Симметричные азосоединения, например 6-азобензотиазол (табл. 7), почти лишены фотографической активности. В то же время азосоединения таких разнополярных заместителей как пиразолон и бензимидазол, являются сильными депрессирующими стабилизаторами.

По-видимому, степень разнополярности гетероциклов в азосоединении играет наряду с природой гетероцикла существенную роль в фотографических свойствах этих веществ. Например, введение электро-

положительных заместителей к фенильному радикалу 2-метил-5-фенилазобензотиазола способствует существенному усилению стабилизирующих и сенсibilizующих свойств этого слабого стабилизатора, а введение отрицательных заместителей дает обратный результат.

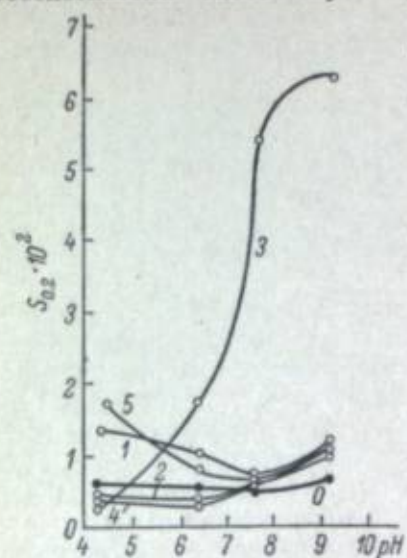


Рис. 7. Зависимость сенсibilизации AgCl-эмульсии производными триазена от ее pH.

1 — фенил-(бензотиазолил-2); 2 — n-сульфофенил(бензотиазолил-2); 3 — фенил-(2-метилбензотиазолил-6); 4 — n-сульфофенил-(6-метилбензотиазолил-2); 5 — n-фенилен-(бензотиазолил-2); 6 — триазено-(сульфо-натрий и сулфо-1', 3', 4'-тиазолил-2')-амил.

### О механизме стабилизирующего действия

Поскольку на долю необратимо адсорбированного вещества во всех изученных нами случаях адсорбции стабилизаторов на твердой фазе эмульсии приходится лишь незначительная часть адсорбтива (заполнение поверхности не превышает нескольких процентов), то естественно считать, что необратимая адсорбция происходит по таким местам поверхности носителя, которые в общем случае обладают повышенным адсорбционным потенциалом (удельной свободной энергией поверхности). К ним относятся ребра и вершины кристаллов, границы фигур травления, уступы, границы мозаичных поверхностей (выходы дислокаций на поверхность).

Свободная поверхностная энергия описывается для реального кристалла уравнением Полторака [9]:

$$\Delta F = k_1 \sigma + k_2 \varepsilon$$

( $\sigma$  и  $\varepsilon$  — свободные энергии плоских участков поверхности — мозаичных полей — и мест с повышенным адсорбционным потенциалом). В общем случае первое слагаемое описывает обратимую адсорбцию стабилизатора, а второе — необратимую (по-видимому, активированную) адсорбцию. Последнее обстоятельство, как можно думать, и отличает стабилизатор от любого другого стойкого адсорбтива.

Согласно представлениям Митчелла, к местам поверхности с повышенным адсорбционным потенциалом относятся также центры чувствитель-

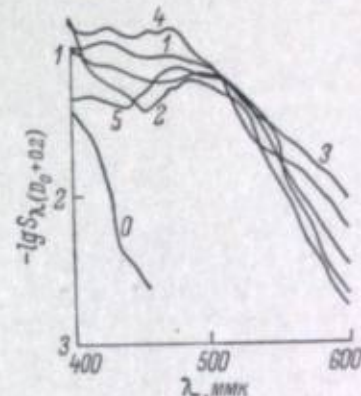


Рис. 8. Спектры сенсibilизации (кривые спектральной чувствительности) AgCl-эмульсии при ее сенсibilизации: 2-амино-4-метил-5-(азофенил)-тиазолом (1) и натриевыми солями 2-амино-4-метил-5-(n-сульфофенилазо)-тиазола (2), 2-(2'-амино-4'-метилтиазолил-5'-азо)бензол-1-сульфокислоты (3), 4-(2'-аминотиазолил-5'-азо)-бензол-1-сульфокислоты (4) и 4-(2'-амино-4'-фенилтиазолил-5'-азо)бензол-1-сульфокислоты (5).

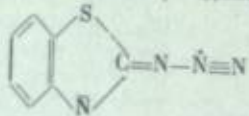
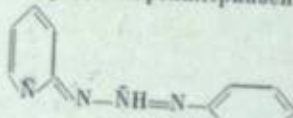
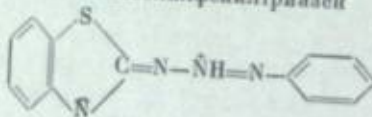
0 — несенсibilизированная эмульсия.

ности [10, 11]. Адсорбированный по таким местам стабилизатор в дальнейшем экранирует их и тем самым предотвращает топохимические реакции во втором созревании. Таким же образом стабилизатор тормозит процесс старения, если последний является продолжением химического созреваия.

Ранее [1] было показано, что обратимо адсорбированные тетразолобензтиазолы тормозят процесс проявления независимо от того, происходит ли одновременно с этим и необратимая адсорбция и соответственно стабилизация. Для большинства таких веществ в этом и заключалась причина их депрессирующего действия [3], хотя для отдельных веществ исключено и истинно десенсибилизирующее действие (7-нитротетразолобензтиазол).

Необходимо отметить, что подобные разграничения по типу действия в случае стабилизаторов вообще трудны, если серебряные соли последних обладают малыми произведениями растворимости (а это почти всегда так). В соответствии с правилом хемосорбции такие стабилизаторы неизбежно (в смысле характера поверхности) десорбируют ион галогена. Это приводит к возникновению вокруг кристалла сплошной оболочки хемосорбированного стабилизатора, что в сильной степени тормозит как процесс химического созреваия, так и процесс проявления.

Многие из рассмотренных выше веществ, например конденсированные тетразолы, триазолы, триазены и азосоединения, не содержат кислотного водорода и поэтому образуют лишь ионо-дипольные или координационные соединения. Ниже сопоставлены длины диполей для некоторых, иногда маловероятных, структур стабилизаторов с достаточно большими длинами диполей сорбированных на поверхности галогенидосеребряных кристаллов [1, 12].

Вещество и его возможная структура	Длина диполя, Å
Тетразолобензтиазол (азидная форма)	3.6
	
Пиридинилфенилтриазен	3.7; 2.7
	
Бензтиазолилфенилтриазен	3.8; 2.8
	
Хлорид серебра	2.8; 3.7; 3.8
Бромид серебра	2.9; 3.9; 4.0

Если допустить, что структуры второго и третьего веществ индуцируются полем галогенидосеребряной поверхности, то, если судить по близости величин длин диполей, образование ионо-дипольных соединений типа  $AgHalSt$  вполне оправдано. Для первой структуры такого допущения вообще не требуется.

Следует особо отметить внешнее сходство рассмотренных соединений с кристаллосольватами, прочность которых зависит от энергии их образования: чем больше энергии затрачено на их образование, тем они прочнее.

Можно поэтому допустить существование недиссоциированных ионо-дипольных соединений галогенидов со стабилизатором на местах с повышенным адсорбционным потенциалом и диссоциированных — на местах с обычным (томсоновским) поверхностным натяжением, т. е. на плоских полях мозаик.

Существенно отметить, что даже при совпадении дипольных расстояний, по-видимому, нет и не должно быть какой-либо простой связи между дипольным моментом и стабилизирующим действием. Как и для растворов, здесь несомненно применимо правило «подобное растворяется в подобном». Решетки галогенидов серебра в смысле сольватации достаточно различны:  $AgBr$  много более гомеополярна, чем решетка  $AgCl$ .

Из общих соображений следует, что более полярные стабилизаторы должны поэтому применяться для стабилизации  $AgCl$ -эмульсий. С этой точки зрения становится понятным, например, такой факт: тетразолобензтиазол хорошо стабилизирует  $AgCl$ - и не стабилизирует  $AgBr$ -эмульсию, тогда как бензтиазолилфенилтриазен стабилизирует обе эмульсии, причем в случае равных с тетразолобензтиазолом концентраций он уступает последнему в стабилизирующем действии  $AgCl$ -эмульсии.

#### ЛИТЕРАТУРА

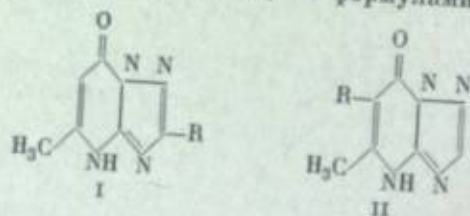
- [1] Б. М. Иванов, Ю. Б. Виленский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 253.
- [2] Б. М. Иванов, Ю. Б. Виленский, А. М. Шемет. Тр. НИКФИ, вып. 43, 1961, 31.
- [3] Б. М. Иванов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 343.
- [4] Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, В. Я. Починок, Л. Ф. Авраменко, А. М. Шемет, Авт. свид. СССР 138487 от 13 IV 1961.
- [5] Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, В. А. Ковтун, В. Я. Починок, Р. В. Тимофеева, Л. Н. Федорова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 34.
- [6] Ю. Б. Виленский, С. Д. Зайцева, Б. М. Иванов, В. А. Ковтун, Л. И. Матусевич, В. Я. Починок, И. А. Рогачева, Р. В. Тимофеева, Л. Н. Федорова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 121.
- [7] Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Виленский, Г. К. Гоголинская, С. Д. Зайцева, Б. М. Иванов, В. А. Ковтун, Л. П. Кошечкина, В. Я. Починок, Р. В. Тимофеева, Л. Н. Федорова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1968, 13, 3.
- [8] Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, В. А. Ковтун, В. Я. Починок, Р. В. Тимофеева, Л. Н. Федорова, Авт. свид. СССР 170290 от 22 II 1965; Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, В. Я. Починок, Е. М. Скрынник, Р. В. Тимофеева, И. П. Федорова, Авт. свид. СССР 176487 от 31 VIII 1965.
- [9] О. М. Полторак, Ж. физ. химии, 1957, 31, 2477.
- [10] Дж. Митчелл, Усп. физ. наук, 1959, 66, 293, 505.
- [11] Дж. Митчелл, в сб.: Физ. химия фотографич. процессов, ИЛ, М., 1954, 52.
- [12] Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, С. Д. Зайцева, В. Я. Починок, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 419.

В. М. ГОРОХОВСКИЙ, Я. А. ЛЕВИН, И. П. СОТНИКОВА,  
Н. Ф. РАКОВА, В. В. КАРУНИНА, А. М. ГАЛИМОВА

НЕКОТОРЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
2- И 5-н-АЛКИЛЬНЫХ ГОМОЛОГОВ  
4-ОКСО-6-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛО-(2,3а)-ПИРИМИДИНА

До сих пор нет теории, исчерпывающим образом объясняющей механизм отличного стабилизирующего действия ста-соли, т. е. 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидина (см. стр. 30). Нам представляется, что изучение фотографических и физико-химических свойств этого вещества и его ближайших аналогов, особенно гомологов, поможет созданию такой теории. Известные шаги в этом направлении уже были сделаны [1—10].

В настоящей работе рассматриваются изменения фотографических и физико-химических характеристик в гомологических рядах 2- и 5-н-алкильных производных ста-соли с общими формулами



Синтез и доказательства строения этих соединений описаны в [11].

Методика исследования

Фотографические исследования проводились по методике, описанной ранее [10]. Испытуемое вещество в количестве  $0.4 \cdot 10^{-3} \div 10 \cdot 10^{-3}$  моль/кг эмульсии ( $1-30 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal) вводили в высокочувствительную аммиачную бромодосеребряную эмульсию, доведенную до максимальной чувствительности и промытую до значений  $pH=7.0 \pm 0.2$  и  $pVr=3.8 \pm 0.2$ . Далее проводили дополнительное двухчасовое созревание этой эмульсии при температуре  $40 \pm 2^\circ C$ . Контрольные опыты проводили с эмульсией без стабилизатора и стабилизированной ста-солью в концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг эмульсии ( $5.3 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal).

Константы кислотной диссоциации соединений I и II и произведения растворимости их серебряных солей определяли по методу Клейна [12]. Смесь 5 мл  $10^{-3}$  М раствора стабилизатора в воде или этиловом спирте и 10 мл буфера (ацетатного, фталатного или боратного) термостатировали

при  $25 \pm 0.5^\circ C$ . Необходимое количество 0.2 М раствора нитрата серебра добавляли непосредственно перед измерением, раствор перемешивали и через 3—5 мин. измеряли потенциал серебряного электрода. Воспроизводимость значений потенциала проверяли в течение 5 мин. Далее измеряли pH раствора на pH-метре LBS-3A со стеклянным электродом. Потенциал серебряного электрода определяли перед каждой серией измерений, он был равен  $800 \pm 2$  мВ при  $25^\circ C$ . Исследование высших гомологов проводили в спирто-водных растворах ввиду недостаточной растворимости веществ в воде.

Константы кислотной диссоциации определяли также спектрофотометрическим методом с использованием поглощения стабилизаторов в ультрафиолете [13]. Для опытов готовили водные  $10^{-3}$  М растворы соединений с общими формулами I и II. Исходный раствор разбавляли соответствующей буферной смесью до концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  М. Ионную силу  $\mu$  поддерживали добавлением соответствующего количества 1 н. KCl; она была равна 0.4 при работе с соединениями типа I и 0.24 — II. Значения pH растворов определяли так же, как при потенциометрических измерениях; их задавали с интервалом 1 в области от 2.4 до 11.4, а в области сосуществования ионных форм — с интервалом 0.3—0.5. Спектрофотометрирование проводили на кварцевом спектрофотометре СФ-4 через 5 мкм, а вблизи максимума поглощения через 1 мкм при комнатной температуре ( $17.5-23.5^\circ C$ ).

Для исследования стабилизаторов использовали также метод осциллографической полярографии на ртутном капельном электроде при наложении на него напряжения симметричной треугольной формы [14]. Вещества исследовали в буферных водных или водно-спиртовых растворах при  $pH=5.7$  и 9 в концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  М. Высоты пиков определяли как разность емкости в пике и минимального значения емкости на осциллополюграмме.

Обсуждение полученных результатов

Фотографические исследования, проведенные нами в обоих гомологических рядах соединений I и II до гептильных членов включительно, показали, что все 14 гомологов, подобно родоначальному веществу, в концентрации  $5.3 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг эмульсии) практически полностью прекращают созревание фотографической эмульсии в выбранных условиях. По мере уменьшения концентрации стабилизатора его активность уменьшается; однако чем больше R, тем в большем разведении еще сказывается его действие. При увеличении температуры созревания ста-соль постепенно теряет способность сдерживать рост вуали. Приведенные в табл. 1 данные показывают, что высшие гомологи, например 2-гексил-«ста-соль», еще при  $70^\circ C$  способны оказывать стабилизирующее действие.

Таблица 1

Изменение фотографических свойств (в %) эмульсий после двухчасового дополнительного созревания при различных температурах

Стабилизатор (C = $5.3 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgHal)	Температура, °C					
	40		55		70	
	$S_{0.5}$	$D_5$	$S_{0.5}$	$D_5$	$S_{0.5}$	$D_5$
Ста-соль . . . . .	100	0.17	100	0.54	100	0.85
2-Гексил-«ста-соль» . . . . .	60	0.10	48	0.08	45	0.10

В связи с рассматриваемым вопросом следует уточнить понятие «стабилизация». Мы понимаем под стабилизацией сохранение во времени сенситометрических параметров эмульсии, измеренных непосредственно после введения стабилизатора. В этом смысле, как ясно из сказанного, гомологи ста-соли — хорошие стабилизаторы. Но, как видно из рис. 1, все они (в том числе ста-соль) изменяют параметры исходной эмульсии. Именно в действии на исходные параметры, а не в стабилизирующем действии заключается основное различие исследованных соединений. Эти

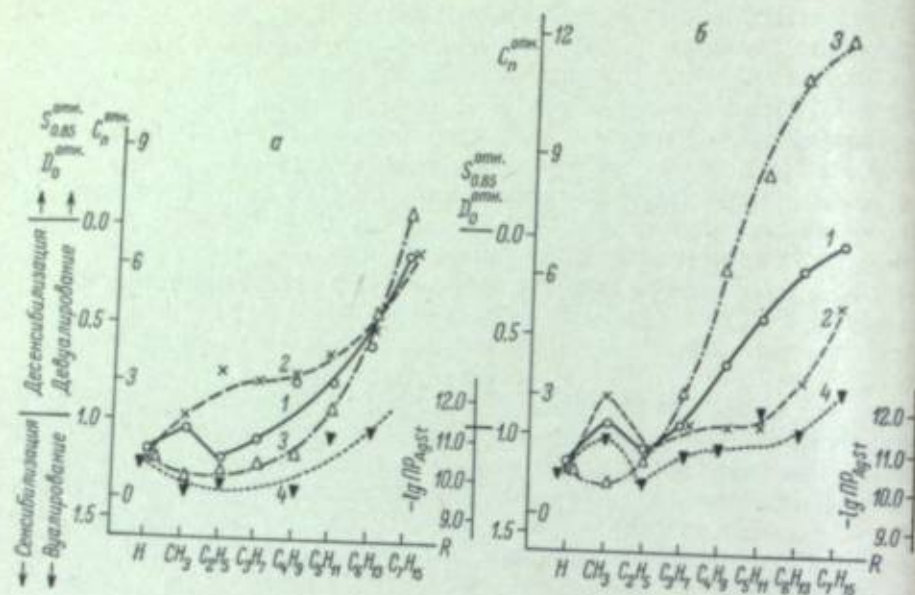


Рис. 1. Фотографические и физико-химические характеристики ста-соли и ее некоторых провадных с общими формулами I (а) и II (б). ( $C=5.3 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal).

- 1 — зависимость  $S_{0.85}^{0.85}$  от R;  $S_{0.85}^{0.85} = S_{0.85}/S_{0.85}^0$ ;  $S_{0.85}^0$  — светочувствительность эмульсии перед введением стабилизатора;
- 2 — зависимость  $D_0^{0.85}$  от R;  $D_0^{0.85} = D_0/D_0^0$ ;  $D_0^0$  — плотность вуали эмульсии перед введением стабилизатора;
- 3 — зависимость  $c_n^{0.85}$  от  $c_n/c_n^0$ ;  $c_n$  — высота катодного пика десорбции соединений I и II при pH = 7 и концентрации  $2 \cdot 10^{-2}$  M;  $c_n^0$  — емкость на осциллополюрограмме ста-соли при потенциале пика;
- 4 — зависимость lg PP AgSt от R.

свойства зависят от длины и от положения алкильного радикала. Для первых членов обоих рядов эта зависимость сложна, но с постепенным увеличением R преимущественными оказываются десенсибилизация и девуалирование.

Исследовались также II с R —  $C_8H_{12}$  и  $-C_9H_{18}$ , которые формально уже не являются стабилизаторами в том смысле, как это было определено выше, так как начальная десенсибилизация этими веществами проходит настолько медленно, что постоянное значение светочувствительности достигается лишь через 1—2 часа после введения вещества (рис. 2). Нет, однако, сомнения, что этот процесс не имеет ничего общего с падением чувствительности нестабилизированной эмульсии: плотность вуали при этом совершенно не растет, она устанавливается уже к моменту ваятия первой пробы, через 1—2 мин. после введения стабилизатора, и в дальнейшем не меняется.

Описанные закономерности фотографических свойств гомологов I и II несомненно связаны с характером адсорбции этих веществ на эмуль-

сионных микрокристаллах и со свойствами соответствующих серебряных солей. Изучение поведения гомологов I и II на ртутном капельном электроде методом осциллографической полярографии позволило нам установить зависимость между адсорбцией рассматриваемых соединений на ртутной капле и их влиянием на светочувствительность эмульсии.

На осциллополюрограммах ста-соли, не содержащей вуализирующих примесей [15], в буферных растворах с pH 5.7 и 9 и в 1 н. щелочи нет пиков окисления — восстановления и резких изменений емкости в области, ограниченной анодной волной окисления ртути и восстановлением фона. Соответственно при исследовании ста-соли полярографическим методом на ртутном капельном электроде в этой области не обнаруживается никаких волн как в растворе 1 н. щелочи и в солянокислом буфере с pH 1, так и на фоне  $(CH_3)_4NOH$  и  $(C_2H_5)_4NI$ . Однако гомологи ста-соли, не обладая в исследованных пределах значений потенциалов окислительно-восстановительными свойствами, дают при потенциалах 0.8—1.4 в пики десорбции (рис. 3), характерные для адсорбционно-активных веществ [16]. Высоты этих пиков растут при изменении pH от 9 до 5 и с ростом длины углеводородного радикала. Потенциалы пиков также зависят от pH и смещаются в сторону отрицательных значений при увеличении R.

На рис. 1 представлена зависимость высоты пиков от R (кривые 3). Начиная с этильных гомологов наблюдается симбатное изменение  $S_{0.85}^{0.85}$  и высоты пиков. Соединения с формулой II имеют более высокие пики емкости и обладают соответственно более сильным десенсибилизирующим действием, чем I.



Рис. 3. Осциллополюрограмма  $2 \cdot 10^{-3}$  M раствора 5-амил-ста-соли в боратном буфере (pH = 7.0) с добавкой 0.5 M KC ( $V_f = 56$  в/сек.;  $U = 1.0$  в;  $U^- = 1.4$  в;  $R = 100$  ом).

так и на активных участках поверхности эмульсионного микрокристалла [6, 8]. Чем сильнее выражена адсорбция, тем большей дезактивации подвергаются центры чувствительности.

Аналогично с изменением  $S_{0.85}^{0.85}$  и  $C_n^{0.85}$  меняется для высших членов гомологических рядов I и II и плотность вуали, но характерная задержка на кривой  $D_0^{0.85}$  для средних членов, не связанная с какими-либо особенностями в изменении  $S_{0.85}^{0.85}$  и  $C_n^{0.85}$ , говорит, как нам кажется, об отличии

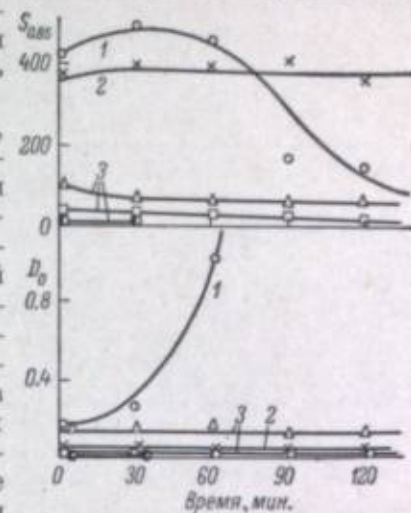


Рис. 2. Изменение светочувствительности и плотности вуали при дополнительном созревании не-десенсибилизированной эмульсии.

- 1 — эмульсия без стабилизатора;
- 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг);
- 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — ста-соль ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг); 3 — 4-оксо-5-н-онс-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин в концентрации (моль/кг):  $\Delta$  —  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $\square$  —  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

Константы кислотной диссоциации и произведения растворимости серебряных солей гомологов ста-соли

R	Потенциметрические измерения (25° C)			Спектрофотометрические измерения		
	$PR_{AgSt}^*$	$K_{a}^{**}$	растворитель	$K_{a}^{**}$	температура, °C	растворитель
Общая формула I						
H	$4.7 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	Вода	$4.1 \cdot 10^{-7}$	23.5	Вода
CH <sub>3</sub>	$2.9 \cdot 10^{-10}$	$7.1 \cdot 10^{-7}$	»	$5.8 \cdot 10^{-7}$	25	»
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$2.0 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	»	$3.0 \cdot 10^{-7}$	23.5	»
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$5.7 \cdot 10^{-7}$	»	$5.4 \cdot 10^{-7}$	22	»
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	»	$3.5 \cdot 10^{-7}$	21	»
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$1.1 \cdot 10^{-11}$	$7.9 \cdot 10^{-8}$	»	$2.2 \cdot 10^{-7}$	22	4% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$8.5 \cdot 10^{-12}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	»	$2.4 \cdot 10^{-7}$	22	То же
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	$3.0 \cdot 10^{-12}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	33% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$5.1 \cdot 10^{-7}$	22	5% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Общая формула II						
CH <sub>3</sub>	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	Вода	$1.7 \cdot 10^{-7}$	17.5	Вода
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$8.1 \cdot 10^{-12}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	»	$2.3 \cdot 10^{-7}$	19.5	»
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$1.6 \cdot 10^{-11}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	»	$1.9 \cdot 10^{-7}$	19.5	»
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$9.6 \cdot 10^{-12}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	»	$2.5 \cdot 10^{-7}$	21.5	»
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$1.6 \cdot 10^{-11}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	»	$1.7 \cdot 10^{-7}$	21.5	»
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$4.0 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	33% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$2.5 \cdot 10^{-7}$	19.5	7.5% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	$0.8 \cdot 10^{-11}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	То же	$2.0 \cdot 10^{-7}$	19.5	То же
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	$3.2 \cdot 10^{-12}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$2.7 \cdot 10^{-7}$	19.5	7.5% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	$1.7 \cdot 10^{-12}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	То же	—	—	—
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	$2.9 \cdot 10^{-12}$	$8.0 \cdot 10^{-7}$	17% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—	—	—

\* Ошибка не более ±10%

\*\* Ошибка не более ±20%

механизмов действия рассмотренных стабилизаторов на исходные чувствительность и вуаль и, возможно, о различной природе центров чувствительности и вуали.

В табл. 2 приведены результаты определения констант кислотной диссоциации гомологов I и II и произведения растворимости их серебряных солей. Последние, как видно из представленных данных, для высших членов рядов в общем уменьшаются, что понятно, если учесть растущую гидрофобность молекул. Это обстоятельство, по-видимому, также должно вести к прогрессирующей десенсибилизации. Предстоит еще выяснить, какова доля каждого из факторов — дезактивации активных центров и адсорбции стабилизатора на всей поверхности галогенида серебра — в общей картине десенсибилизации, деуалирования и стабилизации.

Кислотность гомологов I и II существенно не меняется с ростом R и, по-видимому, не сказывается на рассмотренных выше зависимостях.

### Выводы

1. Исследовано действие 2- и 5-н-алкильных гомологов 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидинов на дозревание оптически несенсибилизированной эмульсии. Выяснено, что все исследованные соединения обладают стабилизирующими свойствами.
2. Установлена связь между фотографическими и некоторыми физико-химическими свойствами исследованных соединений.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. J. Bigg, Z. wiss. Photogr., 1954, 49, 261; 1955, 50, 107, 124; Kolloid. wiss. Photogr., Zürich, 1961, Abt. IIb, № 11.
- [2] Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 81.
- [3] В. А. Павлова, М. И. Файнштейн, Г. П. Фаерман, Тр. ЛИКИ, вып. 9, 1963, 79.
- [4] V. Kuwabara, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1960, 23, 34.
- [5] V. C. Chambers, Photogr. Sci. a. Engng, 1959, 3, 268.
- [6] T. R. Thompson, Photogr. Sci. a. Engng, 1959, 3, 272.
- [7] F. E. von, I. Kiss, Z. wiss. Photogr., 1964, 58, 29.
- [8] H. W. Wood, J. Photogr. Sci., 1966, 14, 72.
- [9] М. В. Мишакова, А. В. Борин, Л. Р. Шаймарданова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 245.
- [10] В. М. Гороховский, В. А. Кухтин, Я. А. Левин, А. В. Борин, И. П. Киселева, Т. П. Варзаносова, Тр. НИКФИ, вып. 46, 1962, 26.
- [11] Я. А. Левин, А. П. Федотова, Н. Ф. Ракова, Г. А. Савичева, В. А. Кухтин, Ж. общ. химии, 1963, 33, 1309; Я. А. Левин, Н. А. Гулькина, В. А. Кухтин, Ж. общ. химии, 1963, 33, 2672.
- [12] E. Klein, Z. wiss. Photogr., 1958, 52, 157.
- [13] В. В. Пальчевский, Р. Т. Арсенков, Вестн. ЛГУ, 1960, 10, 98.
- [14] Р. Ш. Нигматуллин, в сб.: Теория и практика полиграфического анализа, изд. АН МолдССР, Кишинев, 1962; В. М. Гороховский, В. И. Гороховская, Р. Ш. Нигматуллин, там же.
- [15] В. М. Гороховский, Я. А. Левин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 385.
- [16] J. W. Loweland, P. J. Elwing, J. Phys. Chem., 1952, 56, 250, 255.

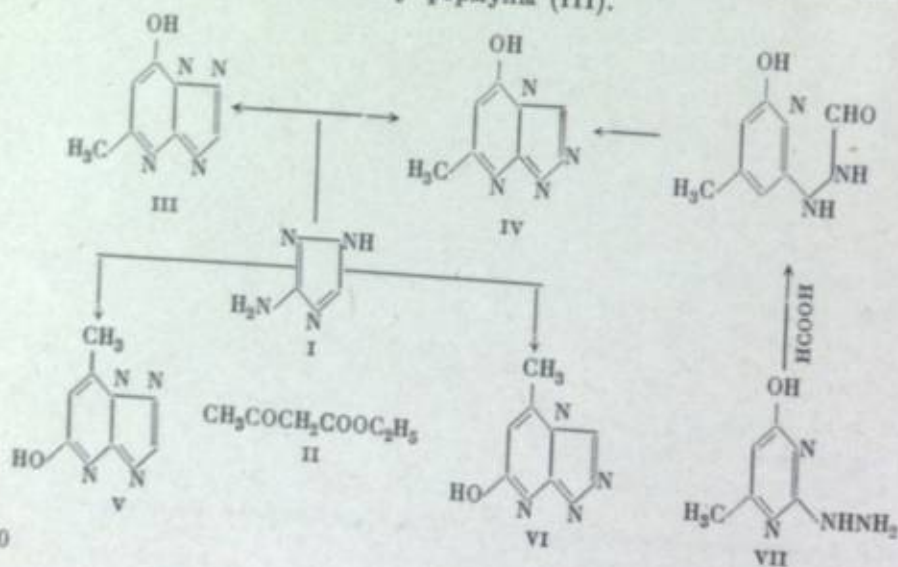


Я. А. ЛЕВИН, В. М. ГОРОХОВСКИЙ, И. П. СОТНИКОВА,  
А. П. ФЕДОТОВА, Н. Ф. РАКОВА, В. В. КАРУНИНА

### СТРОЕНИЕ, НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТА-СОЛИ И ЕЕ ИЗОМЕРОВ

Широко применяемый в современной фотохимической технологии эмульсионный стабилизатор, известный под названием ста-соли, является объектом непрерывных исследований. Однако, прежде чем интерпретировать различные тонкие эффекты и объяснить действие этого стабилизатора, необходимо знать его строение, которое неоднократно пересматривалось, и до сих пор в фотохимической литературе нет единого мнения по этому вопросу [1].

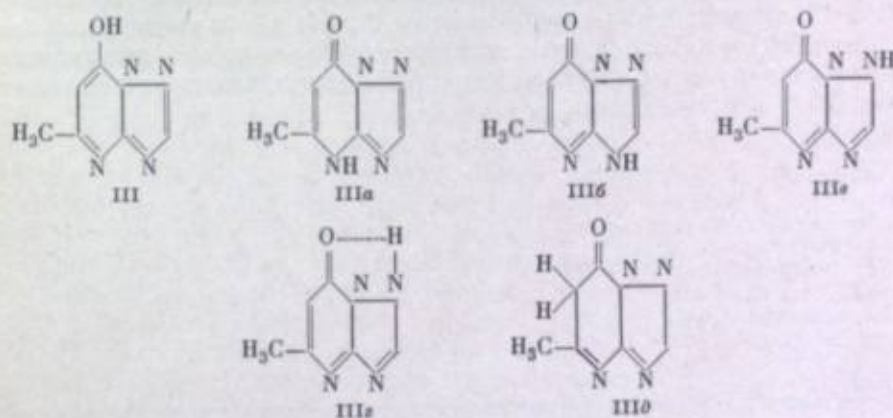
Ста-соль была впервые получена в 1909 г. Бюловым и Хаасом путем конденсации в ледяной уксусной кислоте 3-амино-1,2,4-триазола (I) и ацетоуксусного эфира (II) [2]. Продукт имел состав  $C_8H_6N_4O$  и был однороден. Бюлов и Хаас приписали ему строение (III). Но, как легко видеть из приведенной ниже схемы, с равной степенью вероятности этому веществу могут быть приписаны формулы (IV), (V) или (VI), отличающиеся положением атома азота в триазольном кольце и заместителей в пиримидиновом. Это связано с тем, что возможны четыре варианта взаимной ориентации и карбонильной, и карботоксильной группы (II) с аминогруппой и атомами азота кольца (I). Бюлов и Хаас не учли этого обстоятельства и не привели доводов в пользу формулы (III).



Замечательные фотографические свойства ста-соли открыты Бирром в 1935 г. [3], однако только через 18 лет он попытался установить ее строение. До этого Бирр пользовался формулой (III). В работе [4] было найдено, что при действии кипящей муравьиной кислоты на 2-гидразино-4-окси-6-метилпиримидин (VII) происходит замыкание триазольного кольца и получается продукт, идентичный веществу Бюлова и Хааса. Это побудило Бирра и Вальтера отвергнуть формулы (III) и (V), так как в них не содержится 2-гидразинопиримидинового фрагмента. Ста-соль была также ими получена из (I) и  $\beta$ -хлоркротонового эфира. Так как хлоруксусная кислота реагирует с (I), но не вступает в реакцию с его бензильденовым производным, Бирр и Вальтер сделали вывод, что и в  $\beta$ -хлоркротоновом эфире при реакции с (I) атом хлора ориентируется только к аминогруппе, но не к атому азота кольца. Это исключало формулы (V) и (VI). Таким образом, согласно Бирру и Вальтеру, ста-соль должна иметь формулу (IV). В таком виде строение ста-соли изображалось после 1953 г. как в химических [5], так и фотографических [6] работах.

В 1958—1959 гг. независимо друг от друга Сиракава [7] и группа химиков фирмы Кодак [8, 9] показали ошибочность приведенной выше работы. Они установили, что из (VII) и муравьиной кислоты получается не ста-соль, а ее изомер, который лишь при дальнейшем кипячении в муравьиной кислоте перегруппировывается в ста-соль. Спектральными и химическими методами было показано [7—9], что этот изомер имеет строение (IV), а ста-соль — (III), как и было предложено вначале Бюловым и Хаасом.

Однако это только первое приближение. Формула (III) правильно передает взаимное расположение гетероциклических ядер и заместителей в молекуле ста-соли (скелет молекулы). Положение же способного к таутомерии (прототропного, кислого) атома водорода в формуле Бюлова и Хааса выбрано произвольно. Согласно современным представлениям о таутомерии и двойственной реакционной способности [10], ста-соли с равным правом могут быть приписаны следующие формулы:



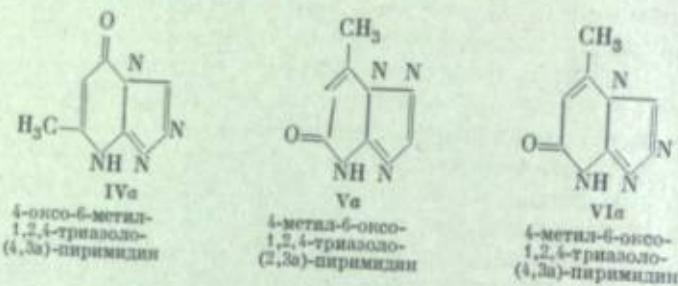
Вопрос о таутомерной форме вещества не может быть решен химическими методами. Инфракрасные спектры кристаллической ста-соли показали наличие полос карбонильной и NH-групп; полосы OH-групп отсутствуют [9, 11, 12]. Этим условиям отвечают только «лактамные» формулы (IIIa), (IIIb), (IIIc). Выбор между этими очень близкими структурами представляет весьма трудную задачу, и на основании имеющихся данных сделать его пока нельзя.

Существования ста-соли в лактамной форме следовало также ожидать исходя из общей теории таутомерии гетероциклических соединений [13].

Согласно этой теории, представляется маловероятным существование равновесной смеси трех форм. Отметим, что молекула (IIIe) может быть стабилизирована внутримолекулярной водородной связью (IIIe).

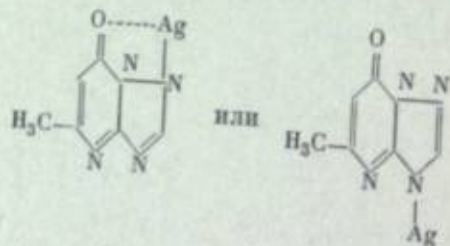
В литературе обычно пользуются формулой (IIIa), так как она сохраняет «ароматичность» триазольного кольца. В соответствии со сказанным ста-соль следует называть 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3a)-пиримидином. Это название — общее для всех трех «лактамных» форм, так как положение прототропного водорода не указывается (о номенклатуре подобных соединений см. [14]).

Все сказанное в полной мере относится к изомерам ста-соли (IV), (V) и (VI). Они также являются оксосоединениями:



Несомненно, что действие стабилизатора на фотографическую эмульсию зависит от характера его взаимодействия с ионами серебра и строения получающейся серебряной соли. Нами было уже показано, что стабилизирующую активность проявляют только те оксопурины, серебряные соли которых построены по типу N—Ag, причем атом азота входит в состав пятичленного имидазольного кольца [15].

Продолжая исследование в этом направлении, мы изучили строение серебряного производного ста-соли методом инфракрасной спектроскопии и установили, что оно имеет в молекуле карбонильную группу, о чем говорит наличие в спектре очень интенсивной полосы поглощения  $1673 \text{ см}^{-1}$ , типичной для самой ста-соли [9, 11, 12] и других подобных лактамов [13]. Отсюда следует, что ион серебра в этом соединении связан не с кислородом, а с азотом, как и в солях стабилизирующих оксопуринов [15], например так:



Этот факт кажется нам принципиально важным для объяснения действия ста-соли на эмульсию, так как установлено [16], что ста-соль адсорбирована на бромиде серебра в виде своего серебряного производного. Несомненный интерес представляет вопрос о фотографических свойствах изомеров ста-соли. Скажется ли на стабилизирующей активности формы (III) перестановка заместителей в пиримидиновом ядре и атомов азота в триазольном? Специфична ли структура ста-соли, или ее изомеры также будут обладать стабилизирующими свойствами?

Для решения этих вопросов нами были синтезированы изомеры ста-соли (IVa), (Va) и (VIa) [17, 18]. На рис. 1 представлены результаты исследования действия ста-соли и ее изомеров на дополнительное созре-

вание несенсибилизированной фотографической эмульсии.\* Как следует из этих данных, изомеры несущественно отличаются по стабилизирующему действию от ста-соли. Для всех исследованных концентраций отмечается

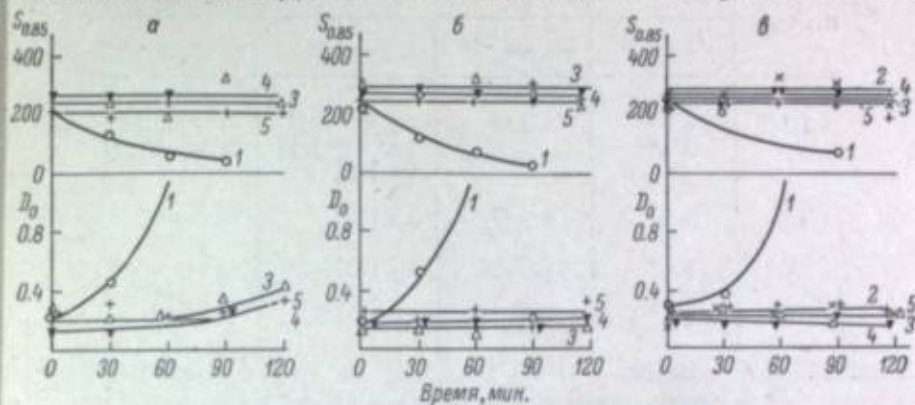


Рис. 1. Изменение светочувствительности и плотности вуали при дополнительном созревании несенсибилизированной эмульсии.

1 — эмульсия без стабилизатора; 2 — 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло(2,3a)-пиримидин (III); 3 — 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло(4,3a)-пиримидин (IV); 4 — 4-метил-6-оксо-1,2,4-триазоло(2,3a)-пиримидин (V); 5 — 4-метил-6-оксо-1,2,4-триазоло(4,3a)-пиримидин (I). Концентрация стабилизатора (моль/моль  $\text{AgHal}$ ):  $5 \cdot 10^{-4}$  (а);  $1,5 \cdot 10^{-3}$  (б) и  $5 \cdot 10^{-3}$  (в).

полная стабилизация чувствительности всеми веществами; вуаль при концентрации вещества  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/моль  $\text{AgHal}$  еще заметно растет, но при более высоких концентрациях почти не изменяется в процессе созревания.

Наблюдаемое иногда повышение исходной вуали при введении стабилизаторов в эмульсию объясняется, как показали наши опыты, присутствием в препаратах незначительных количеств вуалирующих примесей [19]. Описанный эффект сводится к минимуму после многократной перекристаллизации препаратов из 2%-й серной кислоты.

Своеобразно влияние веществ (IIIa)—(VIa) на исходную чувствительность (рис. 2). Ста-соль сенсибилизирует эмульсию; с увеличением концентрации этот эффект усиливается, достигая затем постоянного значения (около 17%). Спада сенсибилизирующего эффекта при исследованных концентрациях для ста-соли не наблюдается. Изомеры (IVa) и (Va) также сенсибилизируют эмульсию, но при концентрациях более  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/моль  $\text{AgHal}$  этот эффект уменьшается. В отличие от них изомер (VIa) уже в малых концентрациях вызывает десенсибилизацию. Это же вещество обеспечивает наилучшую сохранность фотографических слоев и при хранении при постоянной температуре [20].

В плане сопоставления стабилизирующих и сенсибилизирующих свойств интересно сравнить некоторые физико-химические свойства рассматриваемых веществ. Приведенные в таблице данные показывают, что все четыре вещества очень близки по величинам  $K_a$  и ПР, лишь ста-соль является чуть более сильной кислотой и дает в два раза более растворимую соль, чем другие изомеры.

\* Экспериментальную часть фотографических и физико-химических исследований см. на стр. 24.

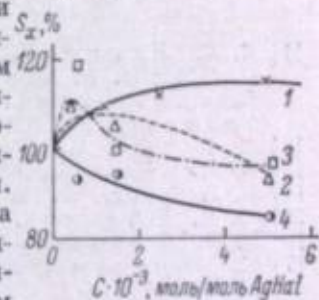


Рис. 2. Изменение исходной светочувствительности при введении в несенсибилизированную эмульсию различных количеств 4(6)-оксо-6(4)-метил-триазолопиримидинов.  
1 — (IIIa); 2 — (IVa); 3 — (Va); 4 — (VIa).

Константы кислотной диссоциации и произведения растворимости серебряных солей ста-соли и ее изомеров

Вещество	Наши данные		Литературные данные	
	$K_a \cdot 10^7$	$IP_{AgSt} \cdot 10^{11}$	$K_a \cdot 10^7$	$IP_{AgSt} \cdot 10^{11}$
IIIa	4.1 * 2.9 **	4.7 **	3.2 *** [21] 4.57 *** [11] 5.8 [12]	3 *** [21] 2.8 *** [22]
IVa	2.8 *	1.2 **	2.4 [12]	—
Va	2.1 *	0.93 **	1.7 [12]	—
VIa	1.5 *	0.94 **	1.3 [12]	—

\* Спектрофотометрический метод.  
\*\* Потенциометрический метод по Клейну.  
\*\*\* Потенциометрический метод.

Итак, по физико-химическим свойствам несколько особняком стоит ста-соль, а по фотографическим — изомер (VIa). Отсюда ясно, что разное фотографическое поведение вызвано не величинами  $K_a$  и  $IP_{AgSt}$ , а какими-то другими эффектами, связанными с различным, хотя и близким строением молекул (IIIa), (IVa), (Va) и (VIa).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К. С. Лялик, Теория фотографических процессов, изд. «Искусство», М., 1960; В. И. Шеберстов, Б. А. Шашлов, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1961, 6, 413; Ю. Ш. Мошковский, М. В. Деймстер, Тр. НИКФИ, вып. 35, 1960, 74.
- [2] C. Bülow, K. Naäs, Ber., 1909, 42, 4638.
- [3] E. J. Birr, W. Walther, Veröff. wiss. Photo-Labor. Agfa, 1954, 8, 23.
- [4] E. J. Birr, W. Walther, Chem. Ber., 1953, 86, 1401.
- [5] Ю. П. Швачкин, Усп. химии, 1957, 26, 824.
- [6] В. И. Шеберстов, Усп. научн. fotogr., 1960, 7, 25.
- [7] К. Сиракава, Якугаку даасси, 1958, 78, 1395, цит. по: РЖХим., 1960, № 47663.
- [8] C. F. H. Allen, H. R. Veilfuss, D. M. Burness, G. A. Reynolds, I. F. Tinker, I. A. Van Allan, J. Organ. Chem., 1959, 24, 779, 787.
- [9] C. F. Allen, G. A. Reynolds, I. F. Tinker, L. A. Williams, J. Organ. Chem., 1960, 25, 361.
- [10] А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 1955, 25, 41.
- [11] V. C. Chambers, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 605.
- [12] L. A. Williams, J. Chem. Soc., 1961, 3046.
- [13] Ю. Н. Шейнкер, Автореф. канд. дисс., Инст. элементоорган. соед., М., 1960.
- [14] D. Libermann, R. Gasquier, Bull. Soc. Chem. France, 1962, 355.
- [15] Я. А. Левин, В. А. Кухтин, В. М. Гороховский, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1962, 7, 388.
- [16] М. Тамуга, Н. Нада, I. Nosuchi, S. Hayashi, J. Phys. Chem., 1962, 66, 559.
- [17] Я. А. Левин, А. П. Федотова, Н. Ф. Ракова, Г. А. Савичева, В. А. Кухтин, Ж. общ. химии, 1963, 33, 1309.
- [18] Я. А. Левин, А. П. Федотова, В. А. Кухтин, Ж. общ. химии, 1964, 34, 499.
- [19] В. М. Гороховский, Я. А. Левин, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1961, 6, 385.
- [20] S. Oba, K. Siraikawa, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1960, 23, 113.
- [21] В. А. Павлова, М. И. Файнштейн, Г. П. Фаерман, Тр. ЛИКИ, вып. 9, 1963, 79.
- [22] Б. Г. Варшавер, Автореф. дисс. НИКФИ, М., 1953.

Н. А. ШВИНК, А. В. КАЗЫМОВ, С. А. ЛЕРНЕР,  
В. М. ГОРОХОВСКИЙ

СТАБИЛИЗАТОРЫ И АНТИВУАЛИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА  
В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ  
(ОБЗОР ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ С 1945 ПО 1966 г.)

Обзор составлен на основе анализа рефератов патентов, опубликованных в следующих журналах:

Chemical Abstracts	1945—1966
Chemisches Zentralblatt	1945—1967
РЖХ	1953—1967

Материал рефератов излагается с точки зрения органической структуры по классификации, обычно принятой в органической химии. В большинстве случаев указывается общая структурная формула группы соединений; там, где позволяет содержание реферата, указываются особенности технологических условий применения и оптимальные концентрации.

Комплексные и элементоорганические соединения

Стабилизация светочувствительности и контраста может быть достигнута при введении в эмульсию или проявитель (черно-белый или цветной, особенно в одноступенчатых диффузионных процессах) нитрата лития в количестве 0.2—20 г/моль AgHal [1].

Улучшение сохраняемости и контраста фотобумаг обеспечивают при введении в непромытую эмульсию смеси хлоридов натрия и стронция [2].

Соединения меди могут стабилизировать эмульсию в условиях повышенной влажности [3]; введение водной взвеси гидрата окиси меди в количестве  $(5-7) \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal может снизить вуаль, возникающую при повышенных температурах [4].

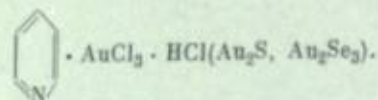
Для снижения вуали в эмульсиях и одновременно для придания изображению коричнево-черных тонов рекомендуют серебряные комплексы различных органических соединений, например меркаптокислот [5, 6]:  $R(S)_nC(COOAg)R_1R_2$  (R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, алкил — с числом углеродных атомов от 1 до 18, арил, гетероциклическая группа; n=1—2).

В качестве антивуалирующих веществ применяют восстановители — растворимые соли натрия или аммония, в состав аниона которых входят элементы IV—VI групп [7]: NaPO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O; NaAsO<sub>2</sub>; NaSbO<sub>2</sub>; NaHSnO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

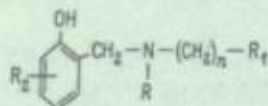
Фотографические эмульсии, не содержащие восстановителей, предохраняют от вуалирования введением растворимых солей золота, например AuSCN, в количестве, до трех раз превышающем необходимое для достижения максимальной светочувствительности [8].

Соли золота, ртути или железа, введенные в эмульсию в очень небольших количествах, повышают контраст и снижают уровень вуали [9].

Эмульсии, сенсibilизированные соединениями золота и серы, стабилизируют комплексными соединениями золота (1.5—20 мг/л эмульсии) [10, 11]:



Повышение светочувствительности и снижение вуали эмульсий может быть достигнуто при совместном добавлении комплексов хлорного золота и аминоксидов фенольного характера:



(R — водород, алкил, арил; R<sub>1</sub> — водород, галоген, оксигруппа; R<sub>2</sub> — водород, алкил, окси-, алкоксигруппы; n = 1—5) — в комбинации со слабыми восстановителями типа полиоксикарбоновых кислот [12]: HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH<sub>2</sub>OH (m = 0—8).

Применение хлоридов магния, кальция, цинка и кадмия совместно с полиалкиленоксидами приводит к сенсibilизации без вуали [13].

Растворимые соли цинка, например ZnCl<sub>2</sub>, могут быть введены в галогенидосеребряную эмульсию для предотвращения вуали в количестве 0.06 моль/моль AgHal [14].

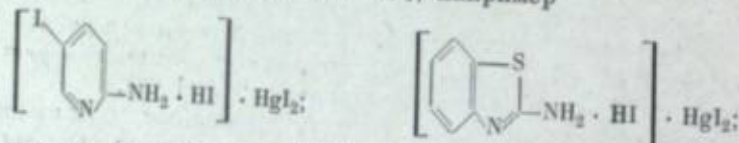
Стабилизация светочувствительности и контраста при хранении в условиях высокой температуры и влажности различных типов эмульсий достигается при введении сульфатов и нитратов цинка, кадмия и соединений ряда элементов VII, VIII групп [3, 15]. Возможно применение совместно с этими солями некоторых триазолопиримидинов (триазиндицинов).\*

При введении в эмульсию хлорида кадмия совместно с мезозамещенными карбоцианиновыми красителями проявляется эффект суперсенсibilизации и стабилизации [16].

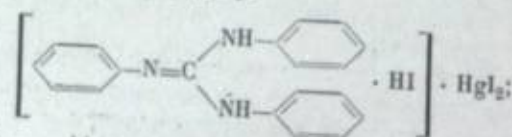
Для эмульсий, сенсibilизированных полиалкиленоксидами, используемых в условиях высокой температуры и влажности, часто рекомендуют ртуть в виде ее амальгамы с золотом [17] и в виде различных неорганических и металлоорганических соединений.

I. Неорганические и органические соли ртути [18]: HgNO<sub>3</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub>, HgHal, CH<sub>3</sub>COOHg, HgSO<sub>4</sub>.

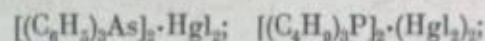
II. Комплексные соединения солей ртути: с аминами или их солями [19—23], например



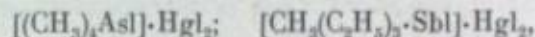
с амидами или их солями [24]:



с триарилфосфинами и триариларсинами [25]:

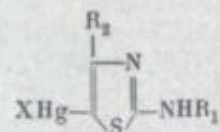


с соединениями сурьмы, мышьяка, серы, селена, теллура, например

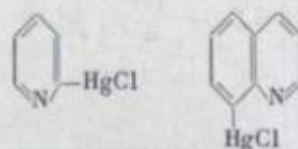


которые вводят во все эмульсионные слои и в проявитель против желтой вуали [26—28].

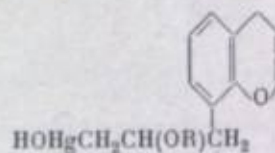
III. Органические соединения ртути: с аминотиазолами [30]:



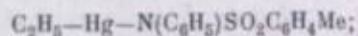
(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — фенил, нафтил; X — галоген), которые в комбинации с триазолопиримидинами повышают чувствительность без увеличения вуали; с пиридином и хинолином [30]:



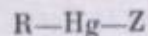
с производными бензопиранкарбоновых кислот [31]:



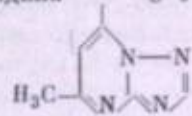
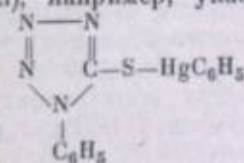
(R — алкил с числом углеродных атомов от 1 до 3); с N-фенил-*n*-толуолсульфамидами [32]:



с гетероциклическими твоями [33]:



(R — арил; Z — группа атомов, образующая 5- или 6-членный азотсодержащий гетероцикл); например, указывают арилртутные твоя — производные тетразола и триазолопиримидина



которые в концентрации 2—20 мг/моль AgHal способствуют снижению дихромической вуали при обработке высококонтрастных эмульсий.

\* О номенклатуре подобных систем см. статью Я. А. Левина и др. (стр. 30).

Эффективность действия ртутных соединений в качестве эмульсионных стабилизаторов при повышенной температуре и влажности может быть усилена при их совместном использовании с 1-амино-5-меркапто-1,3,4-триазолом; в некоторых случаях в качестве третьей добавки применяются триазолопиримидины [34].

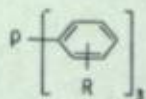
Для предотвращения «фрикционной вуали» предлагают вводить хлорид или нитрат таллия [35].

В эмульсии, сенсibilизированные полиалкиленоксидами, рекомендуют добавлять хлорид алюминия; в этом случае добавления других стабилизаторов не требуется [13].

Для уничтожения цветной вуали, возникающей при проявлении готовый эмульсионный слой купают в 0.05—0.5%-м водном растворе борной кислоты [36].

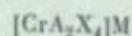
В качестве антивуалирующих веществ предлагают элементоорганические соединения типа [37]:  $R_3\text{Э}$ ;  $R_n\text{Э}R'_m$ ;  $R_n\text{ЭЭ}R'_m$  ( $\text{Э} = \text{Ge}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $R, R'$  — алкил, арил;  $m, n = 1-4$ ).

С целью увеличения светочувствительности и улучшения сохранности инфракрасных слоев, сенсibilизированных, например, дикарбонаниновыми красителями, в фотоэмульсию вводят триарилфосфины [38, 39]:



( $R$  — алкил, арил, оксипил-, диалкиламиногруппы) — в количестве  $(0.5-1.5) \cdot 10^{-3}$  моль/л эмульсии.

В качестве стабилизаторов предлагают соли хрома (III) и аминокромо-вые комплексы [40]:



( $A$  — амин алифатического или гетероциклического ряда;  $X$  — галоген,  $\text{SCN}, \text{C}_2\text{O}_4$ ,  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ ).

В высокочувствительную эмульсию, сенсibilизированную солями золота, перед нанесением на подложку вводят соединения элементов VII группы в количестве  $\leq 0.2$  г/моль  $\text{AgHal}$ , например 5 мл 1%-го спиртового раствора  $\text{IBr}$  или эквивалентные количества  $\text{ICl}_3, \text{ICl}, \text{IBr}_3$  [4].

Для предотвращения желтой вуали предлагают подкисленные соединения типа аммонийных солей [42].

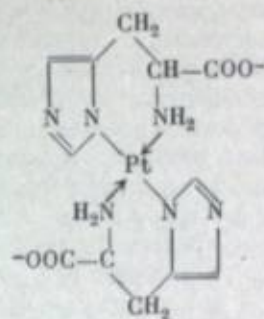
Соли марганца могут стабилизировать различные сорта эмульсии совместно с триазолопиримидинами [15].

Гидроокиси металлов платиновой группы —  $\text{Pt}(\text{OH})_2, \text{Pd}(\text{OH})_2, \text{Ru}(\text{OH})_2$  — стабилизируют высокочувствительные эмульсии типа «Рентген» в концентрации меньшей, чем  $10^{-4}$  моль/моль  $\text{AgHal}$  [43]. Водные взвеси  $\text{Co}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2$  можно вводить в больших концентрациях ( $1-30 \cdot 10^{-3}$  моль/моль  $\text{AgHal}$ ); они снижают вуаль, возникающую при повышенных температурах [4].

В качестве веществ, препятствующих образованию вуали в эмульсиях, хранящихся в условиях повышенной температуры и влажности, предлагают:

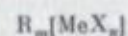
хлориды и нитраты рутения, палладия, кобальта, никеля, которые вводят во все эмульсионные слои в концентрации 44—670 мг/моль  $\text{AgHal}$  [3, 13, 44, 45];

хелатные соединения с аминокислотами, например палладиевые и платиновые комплексы гистидина:



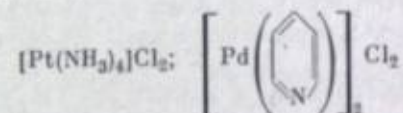
а также аргинина, лейцина, глицина, серина [46];

комплексные соединения, в которых элементы платиновой группы входят в анион [45—53]:



( $\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $R$  — водород, щелочной металл,  $\text{NH}_4$ ;  $m = 2-3$ ;  $n = 4$  или 6); эти соединения, введенные в количестве 30—700 мг/моль  $\text{AgHal}$ , стабилизируют слои, хранящиеся в различных климатических условиях;

комплексные соединения, в которых платина или палладий входят в состав катиона [54, 55]:



(в концентрации 44—670 мг/моль  $\text{AgHal}$ ).

### Алифатические соединения

Для стабилизации эмульсий, сенсibilизированных полиалкиленоксидами и панхроматическими карбонаниновыми красителями, предлагают галоидные алкилы [56]:  $(R)\text{C}(R_1)(R_2)\text{I}$  ( $R, R_1, R_2$  — водород, иод, алкил) — в концентрации 0.1—1 мг/л эмульсии.

После дубления эмульсий формальдегидом в условиях высокой температуры и влажности сохранность материала улучшается введением 4%-го водного раствора формальдегида, содержащего 5% метабисульфита натрия [57].

Восстановители, содержащие аминогруппы, например соляно-кислый семикарбазид  $\text{H}_2\text{NCONHNH}_2 \cdot \text{HCl}$ , способствуют стабилизации эмульсий, чувствительных к инфракрасным лучам [58].

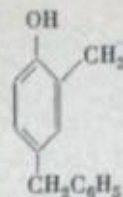
Для предотвращения цветной вуали в эмульсию вводят моногидразоны [59]:  $(Z-(R)_n-\text{C}(R_1)=\text{N}-\text{NHZ})$  ( $Z$  — органические группировки алифатического, ароматического и гетероциклического рядов;  $R-\text{C}(R_2)_2$  или  $\text{CR}_2=\text{CR}_2$ , где  $R_2$  — водород, алкил, арил, циклоалкил, аралкил, гетероциклический;  $R_1$  — водород, алкил, арил;  $R, R_1$  и  $Z$  могут образовывать кольца;  $n = 1-3$ ).

Проявление фотографических эмульсий без вуалирования и десенсибилизации возможно при употреблении тиосемикарбазидов [60]:  $R-\text{NH}-\text{CS}-\text{NHNHR}_1$  ( $R, R_1$  — водород, алкил, арил, ацил).

Тиосемикарбазиды, например 4-метил-2-(3'-нитробензил)-тиосемикарбазид, препятствуют возникновению вуали проявления при введении их

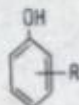


или аралкильные

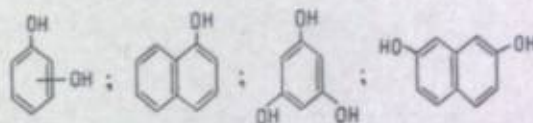


заместители, преимущественно в *p*-положении [104, 105]. Эти вещества вводят перед поливом в концентрации 0.01—0.02 моль/моль AgHal.

В эмульсии, сенсibilизированные полиалкиленоксидами, соединениями золота или серы, предлагают в качестве стабилизаторов вводить производные фенолов [106, 107]:



(R — *o*-, *m*-трет-бутил; *o*-, *m*-циклогексил; *o*-, *m*-фенил; *o*-бензил). Концентрация последних 5—50 ммоль/моль AgHal. В рассматриваемом случае возможно применение смеси моно- или полиоксисоединений ароматических углеводов

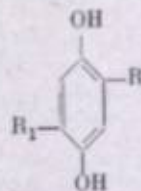


в количестве 0.01—1 г/моль AgHal) с три-, тетра- или пентаазанденами (0.1—3 г/моль AgHal). Эти соединения вводят преимущественно после второго созревания [108].

Для повышения сохраняемости фотоматериалов в защитный желатиновый слой вводят формалин или флороглюцин (иногда совместно) [109].

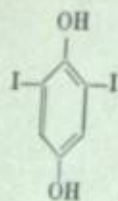
С целью увеличения срока сохраняемости бумаг и повышения контрастности изображения при репродуцировании на них в состав эмульсии вводят флороглюцин и сернокислый гидроксиламин [110].

Гидрохиноны, особенно фенилзамещенные:



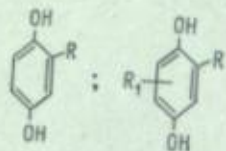
(R, R<sub>1</sub> — фенил или фенил, содержащий алкил, галоген, окси-, алкокси- группы), рекомендуют для повышения стабильности эмульсии при хранении в условиях повышенной температуры и влажности. Эти соединения вводят в количестве 0.1—50 мг/л эмульсии в виде ацетонового или спиртового растворов; они пригодны для несенсибилизированных и сенсibilизированных эмульсий [111].

Для предупреждения вуалирования и дубления при хранении добавляют диодгидрохинон:



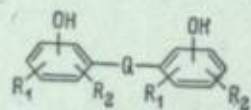
в концентрации 0.1—2 моль/моль AgHal [112].

В качестве веществ, препятствующих образованию цветной вуали рекомендуют алкил- и несимметричные диалкилгидрохиноны [113—114]



(R, R<sub>1</sub> — алкил с числом углеродных атомов от 2 до 18; R<sub>1</sub> находится в положении 5 или 6).

Бисфенолы:

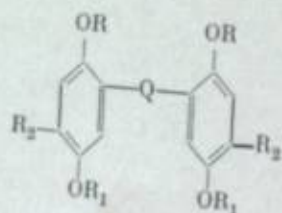


[Q — простая связь между двумя атомами углерода, —O—, —S—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> — водород, алкил с числом углеродных атомов от 1 до 18]

циклоалкил; n = 1—10; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, алкил с числом углеродных атомов от 1 до 18, циклоалкил, арил], прибавленные к эмульсии в количестве 4.7—30 ммоль/моль AgHal, подавляют вуалирующее действие полиалкиленоксидных сенсбилизаторов [117].

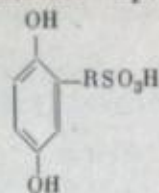
В качестве антивуалирующих и стабилизирующих веществ предлагают моноглицидиловые эфиры гидрохинона, имеющие третичные алкильные заместители в бензольном кольце [118].

Бисгидрохиноны:

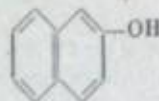


(Q — простая связь между атомами углерода, метилен, изобутилен, N,N'-диметилбензидин; R, R<sub>1</sub> — водород, алкил; R<sub>2</sub> — водород, алкил с числом углеродных атомов от 1 до 18, аминогруппа); применяют в количестве 0.07—43 г/л эмульсии для предотвращения образования цветной вуали в эмульсиях, особенно полных на бумажную основу [119].

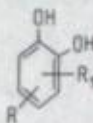
Для этой же цели предлагают производные гидрохинона [120]:



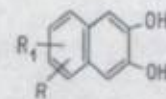
(R — алкил с числом углеродных атомов от 1 до 4, бензамидоалкил) и β-нафтолы [121]:



Галогенидосеребряную эмульсию стабилизируют производными пирокатехина



и 2,3-диокси-нафталина

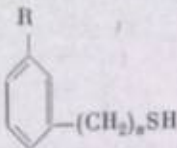


(R, R<sub>1</sub> — водород, сульфогруппа) [122].

Дитиорезорцин, дитиопирокатехин, дитиогидрохинон и их алкильные производные могут действовать как антивуалирующие вещества и стабилизаторы (17—83 мг/моль AgHal) [123].

Так же действуют тиофенолы и их производные, содержащие в ароматическом ядре алкил, хлор, бром, амино- и карбоксигруппы, растворимость серебряных солей которых ниже, чем AgHal [124].

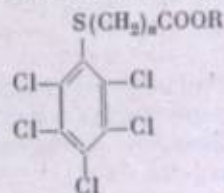
Чтобы понизить вуалеобразование при проявлении экспонированной галогенидосеребряной эмульсии, ее предлагают обрабатывать проявителем, содержащим ароматические тиоспирты [125]:



(R — метил, этил, меркаптометилен-, меркаптоэтиленгруппы; n = 1—2); в эмульсию вводят 0.03—30 мг/моль AgHal.

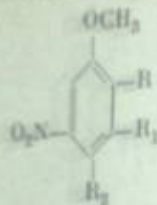
Замещенные тиоэфиры RCH(SR')NHR (R — фенил или фенил, замещенный нитро-, алкокси-, ацил- или *tr*-*t*-аминогруппами; SR' — тиоэфирная группа, где R' — фенил, содержащий алкил, карбокси-, аминогруппы, или аралкил, содержащий алкил, карбокси-, амино-, алкилтиогруппу) ингибируют вуаль и стабилизируют чувствительность [126, 127].

Галогензамещенные карбоксиалкилтиоэфиры:





В качестве эффективных антиуваляющих веществ рекомендуют нитро- и аминпроизводные анизола и вератрола [150]:

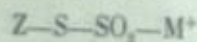


(R — водород, нитро-, амино-, метоксигруппы; R<sub>1</sub> — нитро-, аминогруппы; R<sub>2</sub> — водород, нитро-, аминогруппы).

### Сульфоновые и селениновые кислоты. Дисульфиды

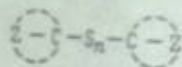
Еще в 1935 г. для стабилизации фотосвойств галогенидосеребряных эмульсий были предложены сульфоновые и селениновые кислоты и соли [151]: R — ZO<sub>2</sub>M (R — органический радикал; Z — сера или селен; M — водород, металл), которые вводились в готовую эмульсию во время ее приготовления или в защитный слой. Это сопровождалось снижением плотности вуали примерно наполовину. В последние годы найдено, что стабилизирующий эффект рассматриваемых соединений и граница применения их могут быть значительно улучшены и расширены, если вместе с ними вводят:

производные тиосульфокислот [152]:



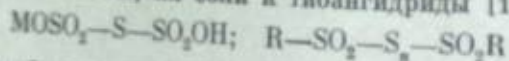
(Z — алкил, арил, гетероцикл; M — аммоний, металл или органический катион);

гетероциклические или ароматические полисульфиды [153, 154]:

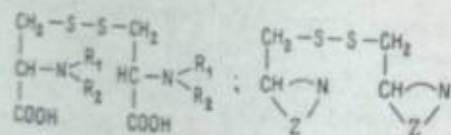


(Z — атомы, необходимые для составления ароматической или гетероциклической кольцевой системы; n > 1);

политионовые кислоты, их соли и тиоангидриды [155]:

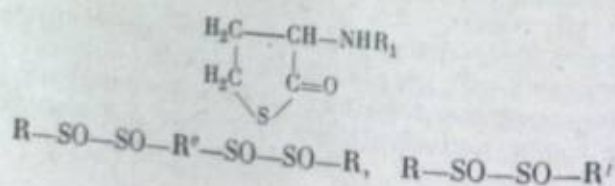


(R — органический радикал; M — водород, щелочной металл; n > 1; Z — атомы, необходимые для составления 5- или 6-членного кольца);



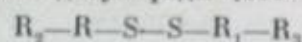
(R<sub>1</sub> — водород, алкил; R<sub>2</sub> — ацетил, бензоил; Z — атомы, необходимые для составления 5- или 6-членного кольца).

Сложные эфиры тиосульфокислот могут действовать как антиуваляющие вещества [157]:

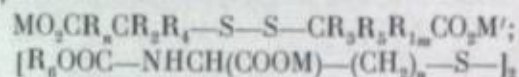


(R, R' — алкил, арил; R'' — алкилен с числом углеродных атомов от 2 до 10). Количество — 0.05—10 г/моль AgHal.

Рост вуали подавляют дисульфиды [158—160]:

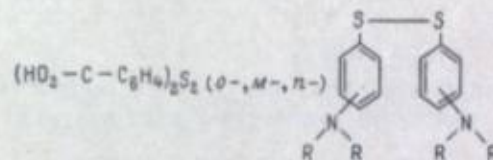


[R, R<sub>1</sub> — алкилен, замещенный или незамещенный; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — SO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, N(R<sub>6</sub>)R<sub>4</sub>, OR<sub>7</sub>, SR<sub>7</sub> (R<sub>4</sub> — ацил; R<sub>5</sub> — алкоксиамино-, моно- и диалкиламиногруппы или OM, M — катион щелочного металла или органического основания; R<sub>6</sub> — водород, алкил, аралкил; R<sub>7</sub> — водород, алкил, аралкил, ацил)];



(R, R<sub>1</sub> — метилен, замещенный или незамещенный углеводородными радикалами; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> — водород, низший алкил, аралкил; R<sub>6</sub> — остаток алифатической или ароматической карбоновой или сульфокислот; M, M' — водород, щелочной металл, аммоний; m и n = 0—8).

Антиуваляющими и стабилизирующими веществами для сенсibilизированных эмульсий могут служить производные ароматических дисульфидов [161, 127]:

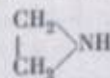


(R — водород, метил, этил).

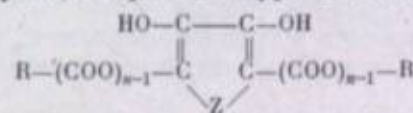
### Пятичленные гетероциклы

#### Гетероциклы с одним гетероатомом

Вуаль галогенидосеребряных эмульсий может быть снижена введением в эмульсию производных азиридина (этиленимина) [162]:

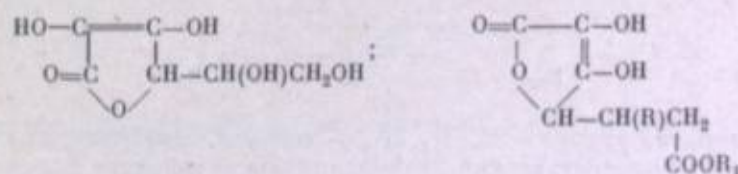


Производные фурана, тиофена и пиррола [163]:



(R — водород, метил, этил, фенил; Z — O, S, N; n = 1, 2) — предотвращают цветную вуаль и особенно пригодны для цветных негативных бумаг и фотоматериалов с обращением.

Против цветной вуали рекомендуют применять аскорбиновую кислоту или ее эфиры [164—168]:



[R — окси-, ацилокси- (OCOR<sub>2</sub>); R<sub>2</sub> — алкил, арил, сульфо-, боксикал-, карбоксиарил- группы; R<sub>1</sub> — алкил с числом углеродных атомов от 7 до 11].

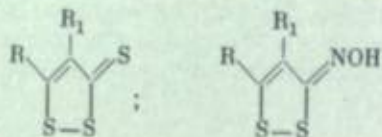
Производные (алкильные, водородные) — тиофена — N-ацил-dl-гоцистеинтиолактоны [169, 170] рекомендуют для стабилизации эмульсии (светочувствительность не снижается).

Ациламинотиофен вводят в эмульсию (25—80 мг/моль AgHal) и в проявитель. Окислением его получают дисульфид, также обладающий антиуалирующим действием.

Соединения тиофена могут использоваться совместно с триазолиридинами [171].

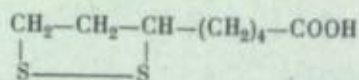
### Гетероциклы с двумя гетероатомами

**Циклические дисульфиды.** Различные виды эмульсий могут стабилизироваться 1,2-дитаициклопент-3-енами и их оксимами [172]:

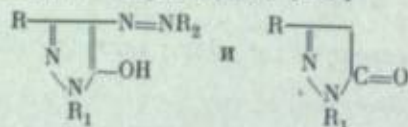


(R, R<sub>1</sub> — водород, алкил, арил).

В качестве стабилизаторов, вводимых в эмульсию, защитный слой проявитель, предлагают тиоктовые кислоты и их соли [173, 174]:



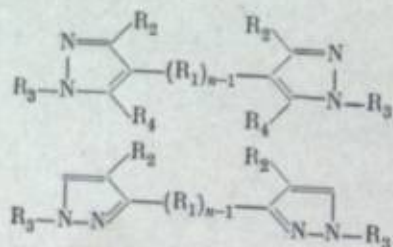
**Пиразолы.** Производные пиразолонов [175]



(R — алкил, ациламино-, сульфамидо-, анилидогруппы; R<sub>1</sub> — фенил, фенил, содержащий галоген, алкил, карбокси-, ациламино-, сульфо- группы; R<sub>2</sub> — фенил, нафтил, гетероцикл) рекомендуют в качестве ингибиторов вуали и вводят в галогенидосеребряные эмульсии в количестве 40—500 мг/моль; они могут снижать цветную вуаль.

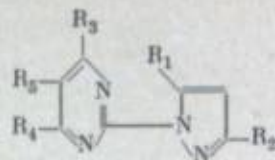
В дубящие проявители добавляют фенидон (1-фенил-3-пиразолидин) для ускорения задубливания и повышения стабильности фотографического слоя [176].

4,4- и 3,3-Биспиразолы [177]



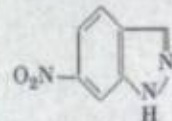
(R<sub>1</sub> — алкилен, арилен; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> — водород, низший алкил, карбокси-, ацилокси-, сульфо-, боксикал-, карбоксиарил- группы; n=1,2) предлагают как антиуалирующие вещества для высококонтрастных эмульсий.

Для этих же целей служат 2-(пиразол-1-ил)-пиридинны [178, 179]:

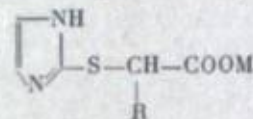


(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкил, арил, аминогруппа; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> — водород, алкил, арил, амино- и оксигруппы; R<sub>3</sub> — фенил, галоген, окси-, карбокси-, меркапто-, цианогруппы).

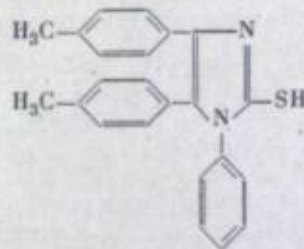
Сохраняемость эмульсий улучшают 6-нитроиндазолы [180, 181]:



**Имидазолы.** Карбоксиметилмеркаптоимидазолы [182]:

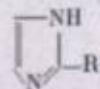


(R — водород, алкил; M — водород, Na, K) и некоторые 4,5-замещенные меркаптоимидазолы [183]:

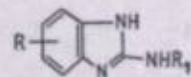


рекомендуют для стабилизации фотоматериалов в условиях высокой температуры и влажности. Последние вводят в хлорбромосеребряные эмульсии в растворе диметилформамида.

В эмульсии, сенсibilизированные соединениями золота и серы и панхроматическими красителями, предлагают вводить в качестве стабилизаторов 2-нитро(нитрозо)иминоимидазолы [184]:

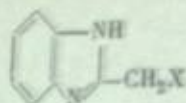


(R—NHNO, NHNO<sub>2</sub>) — в количестве 0.001—10 г/моль AgHal, а также производные 2-аминобензимидазола [185—187]:



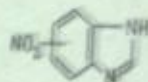
(R — алкил, арил, галоген, нитрогруппа; R<sub>1</sub> — водород, —C(=NH)(NH<sub>2</sub>)).

В качестве антиуалирующих добавок в проявитель и эмульсионный слой предлагают вводить 2-галогенметилбензимидазолы [188]:



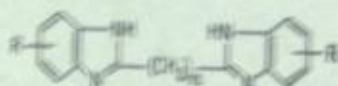
(X — Cl, Br, I).

В качестве устойчивых антиуалирующих веществ в проявительных растворах используют 4- или 6-нитробензимидазолы:

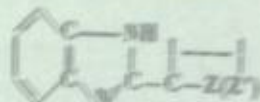


и их щелочные соли [189—191]. 6-Нитробензимидазолы применяют для избирательного проявления хлоро- и бромосеребряных эмульсионных слоев в количестве 0,4—1 г/л проявителя [192].

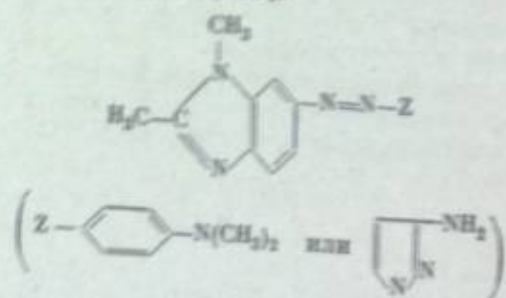
Низкое значение плотности вуали показывают фотоэмульсии, содержащие полиметален-бисбензимидазолы [193]:



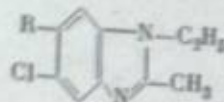
(R — водород, алкил, арил, аралкил, галоген, карбонилалкил-, нитрогруппы, n > 1) или 2-гетероциклические бензимидазолы [194]:



(Z — O, S, N; Z' — 3 или 4 углеродных атома, дополняющих гетероциклическое кольцо) и оптической сенсibilизации хлоросеребряных эмульсий в синей или сине-зеленой области спектра резонансно-антисенсибилизирующие бензимидазолы [195]:

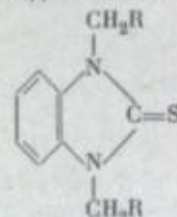


Производные 5-хлорбензимидазола [196]:

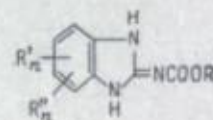


(R — бром, нитро-, аминогруппы) — стабилизируют оптически сенсibilизированные эмульсии.

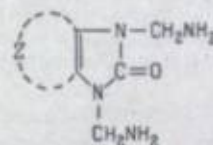
В качестве стабилизаторов предлагают в количестве 7—50 мг/моль AgHal 1,3-замещенные бензимидазолитионы [197]:



[R — оксигруппа, N(R')(R''); R' и R'' — водород, алкил, моноциклическая или бициклическая арильная группа, часть гетероцикла], а также карбаматы бензимидазолина-3 [198]:

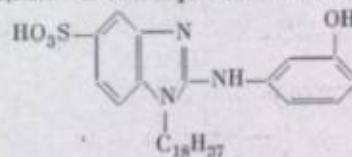


(R — водород, алкил; R' — водород, галоген; R'' — водород, алкил, галоген, нитрогруппа; n=1—3) в концентрации 2—85 мг/моль AgHal. 1,3-Бис-аминометиленимидазолы-2 [199]:

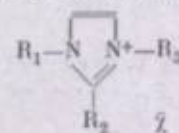


(Z — атомы, необходимые для достройки ароматического или гетероциклического кольца), являясь дубителями желатины (80—1500 мг/100 г желатины), одновременно оказывают антиуалирующий эффект.

При стабилизации фотоматериалов, содержащих ароматические дигидразоны (для получения прямых изображений), в эмульсию предлагают вводить производные 2-оксиариламинобензимидазол-5-сульфонокислоты [200]:

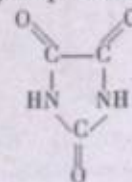


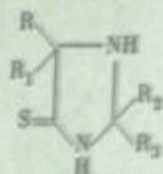
Замещенные четвертичные соли имидазола [201]:



(R1 — низший алкил; R2, R3 — алкил, аралкил; X — галоген) — в количестве 0,2—250 мг/моль AgHal могут предотвращать рост вуали.

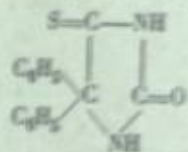
В эмульсии, сенсibilизированные полиалкиленоксидами, перед поливом вводят (1—8 г/моль AgHal) парабановую кислоту [202, 203]:





(R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — алкил, арил) и некоторые тионы аналогичного строения рекомендуют вводить в конце второго созревания в эмульсии прилегающие водонепроницаемые слои в качестве антиуализирующих, стабилизирующих и антибронзирующих веществ (в количестве 1—350 мг/м<sup>2</sup> AgHal). Эти же соединения применяют при горячем глянцевании фотобумаг.

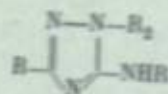
С целью стабилизации и тонирования эмульсии предлагают использовать 5,5-диарилтиоимидаттионы [205, 206]:



или 1-оксидитиоимидаттионы (50—500 мг/10 г сухой желатины) [207]

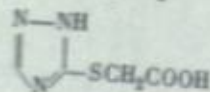
*Гетероциклы с тремя гетероатомами*

**сис-Триазолы.** Для стабилизации галогенидосеребряных эмульсий рекомендуются различные замещенные 3-амино-1,2,4-триазолы [208—212, 184]:

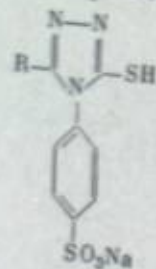


(R — водород, нитро-, нитрогруппы; R<sub>1</sub> — водород, алкил, арил, меркаптогруппы; R<sub>2</sub> — водород, —CH=CH—COOR<sub>2</sub>; R<sub>3</sub> — алкил).

Карбоксиметилмеркаптотриазолы [182]:



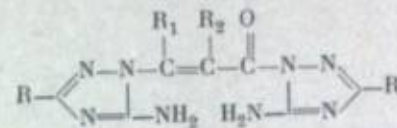
также предлагают использовать как стабилизаторы. Производные 3-меркапто-1,2,4-триазола [213]:



(R — алкил, окси-, меркаптогруппы) можно применять для тех же целей совместно с полиалкиленоксидами.

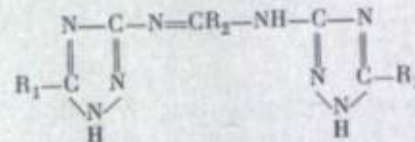
Уменьшение вуали при проявлении и предупреждении возникновения точечных поражений эмульсионного слоя происходит в присутствии 1-фенил-3-амино-5-меркаптотриазола [212].

Сохраняемость орто-, панхроматических и рентгеновских эмульсий повышается при введении (в количествах 25—500 мг/л эмульсии) бис-(3-амино-1,2,4-триазолил)-оксопропенов [214, 215]:



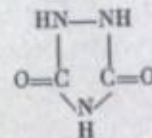
(R — водород, алкил; R<sub>1</sub> — алкил, арил, аралкил; R<sub>2</sub> — водород, алкил, аллил).

В качестве стабилизаторов для эмульсий и проявителей в условиях высокой температуры и влажности рекомендуют бис-аминотриазолы [216, 217]:



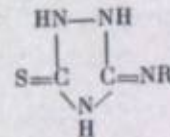
(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, алкил).

В эмульсии, сенсibilизированные полиалкиленоксидами, предлагают добавлять (1.5—3.5 г/моль AgHal) уразолы [218]:

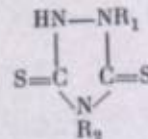


эффективные и для других видов эмульсий.

Как указывают авторы патента [219], тиоминоуразолы

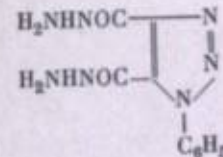
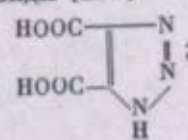


(R — водород, алкил), вводимые в эмульсию или проявитель, улучшают сохраняемость фотоматериалов, предотвращают бронзирование при горячем глянцевании. Для этих же целей можно применять дитиоуразолы [220]:

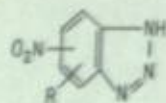


(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, алкил, арил).

**несим-Триазолы.** В качестве антиуализирующих веществ предлагают (в количествах 0.001—10 г/моль AgHal) карбоксизамещенные 1,2,3-триазолы и их гидразиды [221]:

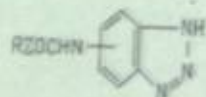


Вуаль в хлорбромосеребряных (бумажных) эмульсиях может быть снижена введением перед поливом нитробензотриазолов [222]:

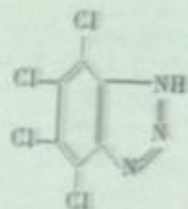


(R — алкил, арил), которые в проявителе (0.5—1.5 г/л проявителя) в условиях повышенной температуры действуют аналогично [181].

Предотвращение вуалирования при высокой температуре проявления достигается введением в эмульсию перед поливом (5—250 мг/кг эмульсии) ациламинобензотриазолов [223]:

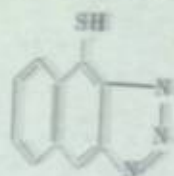


(R — метил, этил, арил, гетероцикл; Z — простая связь, O, NH). Полигалогенированные бензотриазолы, особенно тетрахлорбензотриазол [224, 225]:



рекомендуют в качестве эффективных антивуалирующих соединений для эмульсий и проявителей.

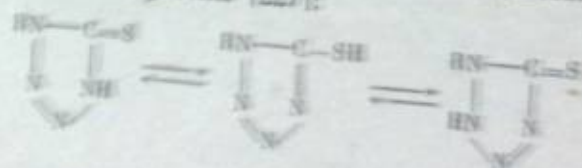
(9)4-Меркаптонафто-(2,3)-триазолы [226]:



(1—100 мг/моль AgHal) — предлагают для снятия вуали и тонирования в диффузионных процессах.

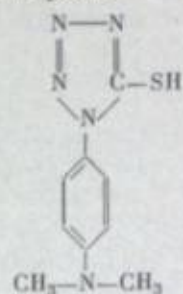
Гетероциклы с четырьмя атомами азота (тетразолы)

Рост вуали, бронзирование и падение чувствительности могут предотвращать 5-меркаптотетразолы [227]:



(R — водород, алкил, арил, аралкил, диалкилалкил).

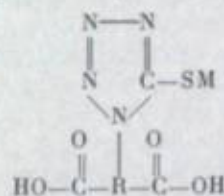
Наиболее эффективны 1-арил-5-меркаптотетразолы [228], например 1-п-диметиланилино-5-меркаптотетразол



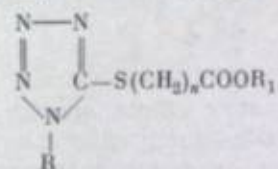
снижающий «вуаль проявления» (20 мг/л проявителя).

С целью ингибирования вуали в эмульсию или проявитель рекомендуют вводить различные меркаптопроизводные тетразола:

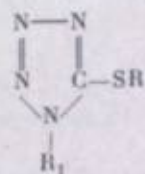
1-дикарбоксиалкил-5-меркаптотетразолы [229]:



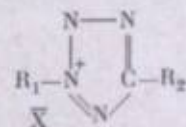
(R — углеводородный радикал; M — водород, щелочной металл, аммоний); 5-(карбоксиалкилтио)-тетразоловые эфиры и их соли [230]:



(R — водород, алкил, арил, аралкил; R<sub>1</sub> — алкил, арил, аралкил, катион; n=1—3); карбокси- и сульфотиоэфиры [231, 232]:

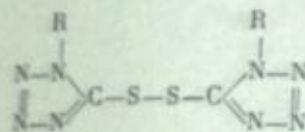


(R — COR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> — алкил, арил). Стабилизаторами эмульсий могут быть четвертичные соли тетразола [233]:



(R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкил, арил; X — галоген); применяемые количества: 0.17—72 мг/моль AgHal — в эмульсию; 1.7—215 мг/моль AgHal — в защитный слой.

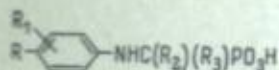
В качестве стабилизаторов (10—100 мг/л эмульсии) [234] и анти-ружничек веществ в проявителях (0.75—550 мг/л проявителя) [235], числе и цветных, предлагают использовать бис-тетразолилдисульфиды



(R — углеводородный радикал).

Сроки хранения эмульсии увеличиваются, уменьшается вуаль проявления и предупреждается возникновение точечных поражений проявительного слоя, если стабилизацию проводят в присутствии бис-(4-тетразолил-5)-дисульфида (85—106 мг/моль AgHal) [242].

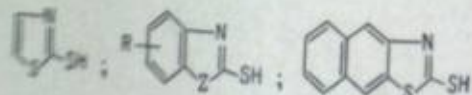
Смесь фенолмеркаптотетразола с некоторыми триазолопиримидинами рекомендуют для стабилизации высокочувствительных эмульсий. Введение фенолмеркаптотетразола в проявитель (0.02 г/л проявитель) при одновременном присутствии в эмульсии, полнотой на баритовом мате, замещенных ароматических аминов, содержащих, в частности, остатки фосфорной кислоты [237]:



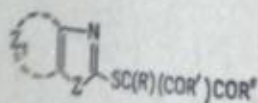
(R — окси-, диалкиламиногруппы; R<sub>1</sub> — водород, метил, октил; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — водород, алкил, арил) может обеспечивать низкое проявление вуали.

*Гетероциклы с одним атомом азота и атомом кислорода, серы или селена (тиазолы, оксазолы, селеназолы)*

В качестве стабилизирующих (часто антибронзирующих) в проявителях предлагают: производные 2-меркапто-тиазола [238], 2-меркаптобензо- и нафталинола [182, 239]:

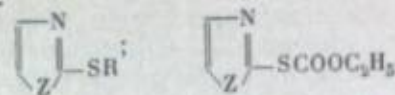


(R — сульфо-, карбокси-, сульфамидогруппы; Z — O, S, Se), вводят в бром- и хлоросеребряные эмульсии, а также в проявитель производные 2-меркаптобензо- и нафто-тиазола, замещенные по отношению к сложному углеводородному остатком [240]:



(R — водород, метил, этил; R', R'' — алкил, алкоксигруппа; Z — O, S, Se) — группа атомов, необходимых для достройки ароматического ядра

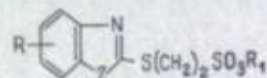
простые и сложные карбокситиоэфиры тиазола, бензотиазола и оксазола [231, 232, 241]:



(R — COR<sub>1</sub>, SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>; R<sub>1</sub> — алкил, арил; Z — O, S).

Карбоксимеркаптобензотиазолы могут снимать желтую вуаль в высококонтрастных фотобумагах [232].

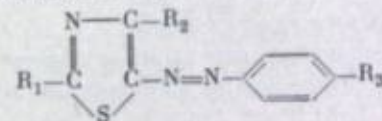
2-Сульфоалкилтиазолил- или оксазолилтиоэфиры [242], а также их конденсированные бензо- или нафтопроизводные:



(R — алкил, арил, карбоксиалкил; R<sub>1</sub> — водород, алкил, арил, оксигруппа, натрий; Z — O, S; n=1,3) — вводят как стабилизаторы в эмульсию и проявитель.

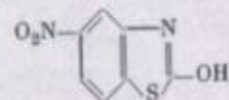
α-Ацетил-N-(2'-бензотиазолил)-сукцинимиды [243, 244] рекомендуют в качестве антивуалирующих веществ в проявителях; ряд других соединений аминобензотиазола также могут быть использованы в качестве антивуалирующих [184, 187, 191, 245] и антибронзирующих веществ [246—248]. Например, серебряные соли 2-тиогликолиламинобензотиазола, прибавленные в эмульсию или защитный слой, способны предотвращать вуалеобразование и бронзирование фотографического изображения [246].

Азопроизводные тиазола [249]:



(R<sub>1</sub> — окси-, аминогруппы; R<sub>2</sub> — водород, метил, фенил; R<sub>3</sub> — водород, сульфогруппа; R<sub>4</sub> — водород, карбоксигруппа) — предлагают в качестве стабилизаторов-сенситизаторов хлоросеребряной эмульсии к желтой и оранжевой областям спектра.

2-Окси-6-нитробензотиазол [181]:

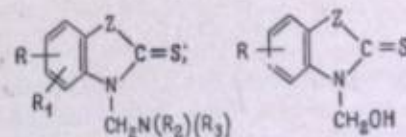


может служить хорошей антивуалирующей добавкой в эмульсию или проявитель.

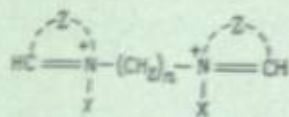
Отмечают уменьшение вуали без заметного ослабления светочувствительности к рентгеновским лучам в присутствии полиметиновых красителей [250].

Улучшение сохранности эмульсий при высоких температурах достигают использованием смеси окса- и имидакарбодиазидинов, содержащих карбокси- или сульфоалкильные группы у атомов азота [251].

N-замещенные азолтионы [252, 253]:

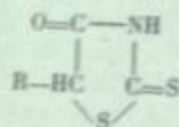


(R и R<sub>1</sub> — водород, алкил, арил, галоген, карбалкоксигруппа; R<sub>2</sub> — алкил, арил, аралкил; R<sub>3</sub> — водород; R<sub>2</sub> с R<sub>3</sub> могут образовывать гетероцикл Z — O, S, Se), вводимые в эмульсию перед поливом (0.2—33 мг/мл AgHal) или во время созревания (0.8—80 мг/моль AgHal), могут снижать вуаль, незначительно влияя на светочувствительность и контрастность. В ряде патентов указывают, что уменьшение вуали, возникающей при проявлении в цветных пленках с обращением, достигается купанием пленки перед проявлением в водном растворе солей полиметилена-бис-бензазола [254, 255]:



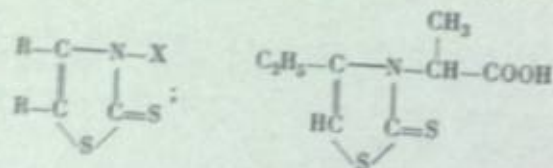
[X — анион (Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>); Z — группа атомов, необходимая для достройки гетероцикла; n = 1—26].

Падение светочувствительности рентгеновских пленок большого формата может быть замедлено прибавлением к эмульсии роданинов [256, 257]:

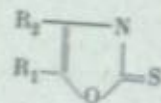


$\left[ \begin{array}{c} R \\ | \\ R - C = C - \text{C}_6\text{H}_4 - R \\ | \quad | \\ R \quad R \end{array} \right]$  и некоторых дисульфидов совместно с полиметиленами красителями.

Стабилизацию рентгеновских эмульсий осуществляют введением тиазоли-тионов (в количествах 10—50 мг/г эмульсии) [258, 259]:

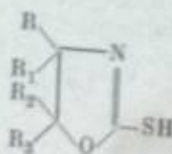


(R — алкил, арил; X — кислотные группы).  
Оксазоли-2-тионы [260]:



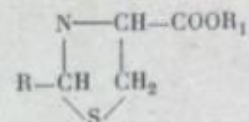
(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкил, арил, аралкил) могут предотвращать вуаль и бронзирование.

2-Меркаптооксазолины [261]:



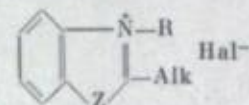
(R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкокси-, феноксигруппы; R<sub>3</sub>, R<sub>1</sub> — водород, алкил, арил) можно использовать для проявления переэкспонированных негативов, регулируя уровень вуали без потери чувствительности.

В качестве антивуалирующих веществ для черно-белых и цветных проявителей предлагают (10 мг/л проявителя) тиазолидинкарбоновые кислоты [262, 263]:



[R — водород, алкил, арил; R<sub>1</sub> — катион (щелочной металл, NH<sub>4</sub>)]. Эти вещества можно применять не только в проявляющих растворах (0.01—0.25 г/л), но и в эмульсии (0.05—3% от веса сухой желатины), и в баритовой массе для выравнивающего проявления эмульсий [264].

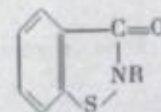
Четвертичные соли бензазолов [265—267]:



(Z — O, S, Se; R — алкил, арил) — рекомендуют для снижения вуали в черно-белых и цветных эмульсиях.

Предлагаемые в качестве дубителей четвертичные соли изооксазолов (1—5% от веса желатины) также проявляют антивуалирующие свойства [268].

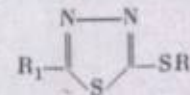
N-Замещенные 2,3-дигидро-3-оксобензотиазолазы [269]:



(R — алкил, арил, гетероцикл) могут улучшать хранение различных видов эмульсий в тропических условиях (0.001—5.0 моль/моль AgHal).

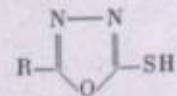
*Гетероциклы с двумя атомами азота и атомом кислорода или серы (тиа- и оксадиазолазы)*

В качестве стабилизирующих и антивуалирующих веществ предлагают (0.25—12.5 мг/моль AgHal) меркаптодиазолазы:



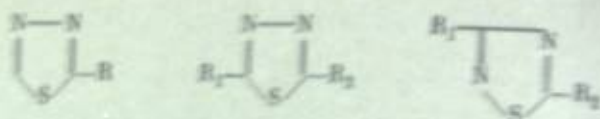
(R — водород, алкил; R<sub>1</sub> — окси-, карбоксиалкилгруппы, COOM, где M — щелочной металл). Их используют отдельно или в смеси с другими стабилизаторами [270]. Соединения подобного рода можно вводить в проявитель (0.05 г/л проявителя) [271].

Для этих же целей рекомендуют 2-меркапто-5-арил-1,3,4-оксадиазолазы [271]:

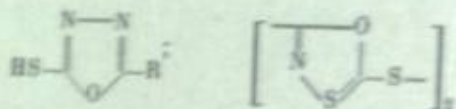


(R — фенил, *n*-нитрофенил, *n*-метоксифенил), которые стабилизируют различные сорта эмульсий [272]. Их вводят не только в эмульсию (0.001—1 г/моль AgHal), но и в защитный слой.

Сохраняемость эмульсии может быть улучшена введением некоторых производных 1,3,4- и 1,3,5-тиадиазола, не содержащих меркапты [184, 273]:

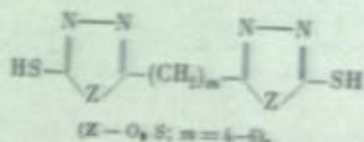


(R — нитроамино-, нитроаминогруппы; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, алкил, аралкил, галоген, окси-, амино-, карбоксигруппы), и меркапто-1,3-оксадиазолов [274]:



(R — фуран, тиофен, пиррол).

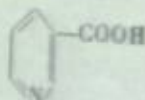
Желтую вуаль в бумагах снимают введением в баритовый слой метилен-бис-тиа- или оксадиазолов [275]:



### Шестичленные гетероциклы

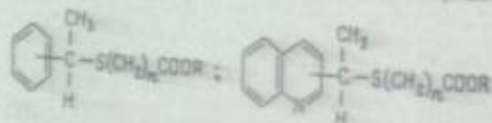
*Гетероциклы с одним атомом азота или кислорода*

**Пиридины. Хинолины.** В качестве антиоксиданта и антивуализирующего вещества предлагают никотиновую кислоту [276]:

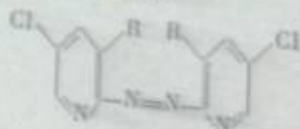


(0.5—2 г/кг эмульсии).

Для стабилизации эмульсий и снятия вуали рекомендуют карбоксимилтиоэфир пиридина и хинолина и их соли [240, 277]:

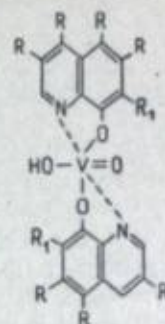


(R — алкил, арил, аралкил, алкоксигруппа, катион; n = 1—3; 1% водные растворы — в эмульсию, 100 мг/л проявителя).  
Азопиридиновые соединения [278]:



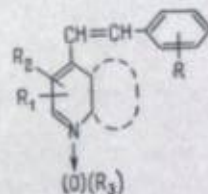
(R — метил, хлор) — в оптимальной концентрации 0.0025—0.1 моль/моль AgHal могут улучшить сохраняемость фотослоев в условиях высокой температуры и влажности.

Комплексы 8-оксихинолинсульфокислот с NaVO<sub>3</sub> или трехвалентным железом [279]:



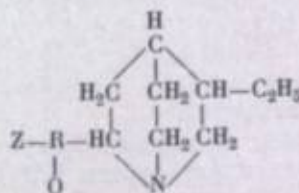
(R<sub>1</sub> — водород, алкил, арил, карбокси-, сульфогруппы; R = R<sub>1</sub> или бензиламиногруппа) — можно использовать для снижения вуали. Сами 8-оксихинолинсульфокислоты, введенные в проявитель, могут уничтожить «воздушную вуаль» [280]; в смеси с 8-оксихинолином (0.15—2.5 г 8-оксихинолина и 0.4—2.4 г 8-оксихинолин-5-сульфокислоты на моль AgHal) их рекомендуют применять в эмульсиях (в основном хлоросеребряных), предназначенных для литографических работ [281].

В качестве стабилизаторов предлагают N-замещенные производные пиридина или хинолина [282] и N-окси-4-[β-(n-нитрофенил)-винил]-хинолинов [283]:



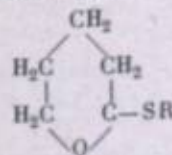
(R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, алкил, арил, аралкил, галоген, окси-, нитро-, циангруппы; R<sub>3</sub> и R<sub>3</sub> — группы, замыкающие цикл (хинолин), либо алкил, арил; n = 0—5).

Хинуклидиновые производные [284]:



(Z — остаток хинолина; R — оксиметил или карбонильная группа) — могут стабилизировать негативную эмульсию. \*\*

**Пиран. Соли пиридия.** Тиоэфир пирана, как отмечают [285], можно применять в качестве стабилизаторов:

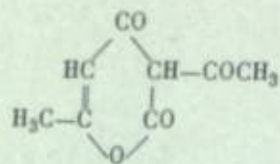


(R — алкил с числом углеродных атомов от 1 до 20, аралкил (бензил, фенетил), циклоалкил (циклогексил), гетероцикл (тиазол, бензтиазол,



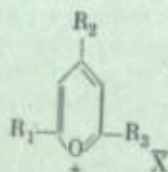
бензоксазол, бензселеназол, нафтотиазол, хинолин, пиридин, имидазол и т. п.].

Дегидроацетовую кислоту (6-метил-3-ацетопирион-2) [286]:



или ее растворимую соль, катион которой фотографически инертен, предлагают для повышения светочувствительности и контрастности и снижения плотности вуали фотографических материалов.

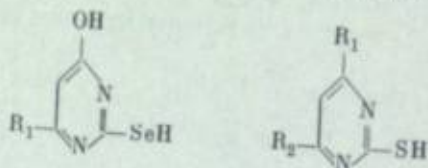
Для стабилизации галогенидосеребряных эмульсий могут быть использованы соли пирилия [287]:



[R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — алкил, арил с числом углеродных атомов от 1 до 10; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкил, R<sub>3</sub> — алкоксигруппа, содержащая 1—5 атомов углерода; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкил, R<sub>3</sub> — арил или оксигруппа; X — анион (например, перхлорат)].

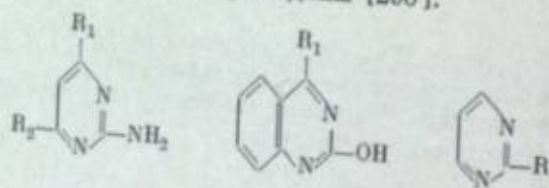
#### Гетероциклы с двумя атомами азота

**Пиримидины.** Как указывают в ряде патентов, вуаль может быть предотвращена введенными в эмульсию 2-меркапто- и 2-селеномеркаптопиримидинами (в количествах 0.001—1 г/кг эмульсии) [288—290]:



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, аминогруппа).

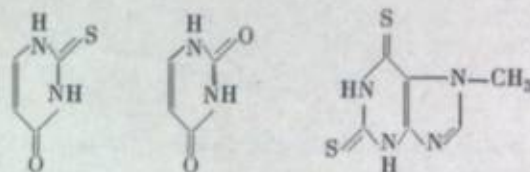
Аналогичным действием обладают 2-амино-, 2-нитроамино-, 2-нитроазоамино-, [184], 2-окси- [290], 2-нитроамино-



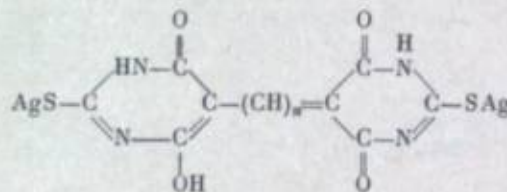
(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкил, арил; R — нитроамино-, нитроазоаминогруппы).

2-Окси- и 2-меркаптопиримидины могут хорошо стабилизировать контрастность. Аминоокси- и аминотиримидины предлагают использовать в проявляющих растворах (10 г/л проявителя) в качестве стабилизирующих и фиксирующих агентов [292].

В качестве антиурацилирующих соединений рекомендуют различные урацилы, тио- и дитиоурацилы и соответствующие конденсированные системы [293, 294]:

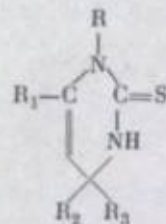


Для улучшения свойств (в частности, стабильности) противоореольных и фильтровых слоев в них предлагают вводить диспергированные в желатине серебряные соли моно-, три- или пентаметиноксанинов, производных тиобарбитуровой кислоты [295]:



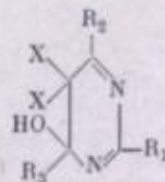
(n=1, 3, 5).

Сохраняемость эмульсий, в том числе и хлоросеребряных, может быть обеспечена пиримидинтионами-2, частично гидрированными [296]:



(R — водород, алкил, арил, аралкил, амино-, алкиламино-, оксигруппы; R<sub>1</sub> — алкил, аралкил, арил; R<sub>2</sub> и R<sub>3</sub> — водород, алкил, арил, аралкил).

В качестве стабилизаторов рекомендуют (в количествах 0.25—0.5 г/моль AgHal) галогенозамещенные пиримидины [297]:

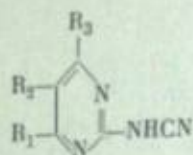


(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — водород, алкил; либо R<sub>1</sub> — алкил, арил, аралкил, галоген, меркаптоалкил, оксигруппа; R<sub>2</sub> и R<sub>3</sub> — водород, алкил, арил, аралкил, галоген, окси-, аминогруппы; X — галоген).

4-Кетотетрагидропиримидины служат для тех же целей; их добавляют в эмульсионный и прилегающие слои [298]. Они могут содержать карбоксиметилмеркапто-, карбэтоксимеркаптогруппы [182, 232].

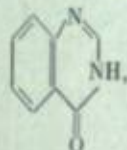
С целью предотвращения роста вуали и понижения светочувствительности при выстаивании эмульсии и при последующем хранении фотоматериалов в эмульсионный слой предлагают вводить (в количествах 1·10<sup>-3</sup>—

25·10<sup>-3</sup> моль/моль AgHal) натриевые соли производных 2-цианаминимидина [299]:



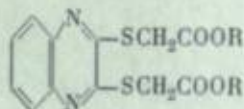
(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — алкил, арил, аралкил, окси-, amino-, карбокси- и другие функциональные группы).

Для предотвращения цветной вуали при проявлении рекомендуют вводить в проявитель, эмульсионные или вспомогательные слои многослойных пленок производные хиналона [300]:

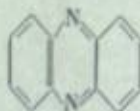


замещенные в положении 5, 6 или 7 галогеном или нитрогруппой.

**Хинокалины. Феназины.** 2,3-Дикарбоксиалкилмеркаптохинокалины [301]:



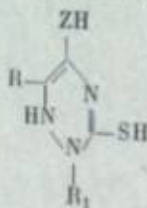
(R — водород, метил, этил, фенил) и феназины (и их углеводородные аналоги) [302]:



могут действовать как стабилизаторы фотографических эмульсий, причем оксипроизводные феназина не оказывают такого действия.

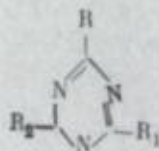
*Гетероциклы с тремя атомами азота (триазины)*

1,2,4-Триазины [303, 304], содержащие меркаптогруппу:



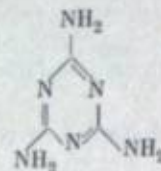
(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, алкил, арил; Z — O, S, NH), рекомендуют как стабилизаторы и антивуалирующие вещества в условиях повышенной температуры и влажности; их вводят в эмульсию в виде 0.1%-го водного или спиртового раствора.

Аналогично действуют 1,3,5-триазины [305, 306]:



(R — amino-, метиламиногруппы; R<sub>1</sub> — amino-, метиламино-, меркаптогруппы; R<sub>2</sub> — amino-, метилмеркапто-, триазолил-, имидазолил-, оксазолил, бензтриазолил, бензимидазолил-, бензоксазолилгруппы). Их вводят в количестве 1.7—40 мг/моль AgHal (при изготовлении эмульсии), 17—500 мг/моль AgHal (при поливе), 100 мг/л проявителя.

Для стабилизации фотографических эмульсий предлагают меламина и его производные [307, 308]:

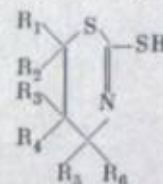


Выбор меламина и их концентрации зависит от типа эмульсии.

Триметилломеламин, метилолциануртригидразид (4%-е растворы) [309], бис-стильбен [310] и бис-бензилпроизводные бис-аминотриазин [311] предотвращают цветную вуаль.

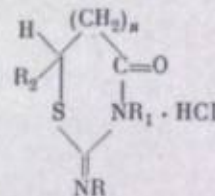
*Гетероциклы с одним атомом азота и атомом кислорода или серы*

**Тиазины.** 2-Меркапто-1,3-тиазины [312]:



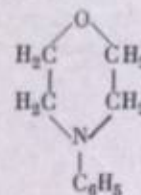
(R<sub>1</sub>—R<sub>6</sub> — водород, алкил; R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> могут образовывать бензогруппу или структуру тиазина) — предлагают для стабилизации высокочувствительных эмульсий.

Производные 2-имино-тетрагидро-1,3-тиазин-4-она [313]:



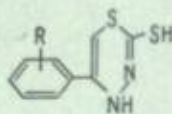
(R, R<sub>1</sub> — водород, метил; R<sub>2</sub> — водород, амидо-, карбокси-, карбоксиалкилгруппы; n=0—1) — рекомендуют для стабилизации эмульсий, sensibilizированных фосфорилированными полиэтиленоксидами. Их добавляют преимущественно после химического созревания (0.48 г/л эмульсии); они снижают вуаль свежеприготовленной эмульсии и эмульсии, хранящейся при высокой температуре.

**N-Фенилморфолин.** Предлагают в качестве антивуалирующего вещества [314]:



Гетероциклы с двумя атомами азота и атомом серы (тиадиазины)

Отмечают стабилизирующее действие 2-меркапто-5-фенил-1,3,4-диазинов [315]:

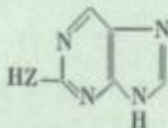


(R — водород, алкил, арил, галоген, нитро-, алкокси-, аралкоксигруппы)

### Конденсированные гетероциклы

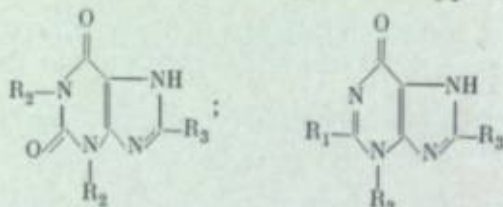
Гетероциклы со связью C = C

**Пурины** (1,3,4,6-тетразаинден). В качестве антиуалирующих средств предлагают окси- и меркаптопурины [316]:



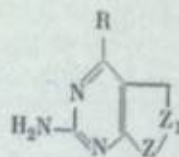
(Z — O, S) и смесь меркаптопуринов [317, 318] с другими известными антиуалирующими веществами и стабилизаторами для эмульсий и проявителей.

С целью предотвращения роста вуали и падения светочувствительности при выстайивании эмульсии перед поливом и при последующем проявлении фотоматериалов рекомендуют вводить оксопурины [319]:



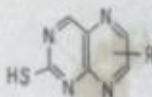
(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — водород, метил).

**Пиразоло-пиримидины** (2,3,4,6-тетразаинден). Пиразоло-пиримидины [320—322]:



(R — водород, алкил, окси-, меркапто-, алкилмеркаптогруппы; Z и образуют гетероциклы, Z — преимущественно азот) — вводят в эмульсии в виде 1%-х растворов в воде или подходящем растворителе. Особенно благоприятно действуют соединения, содержащие амино-, меркаптокси-группы, при стабилизации цветных эмульсий [323].

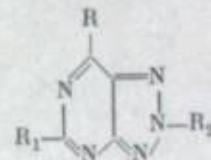
**Птеридины** (бензимидазо-1,2-с-хиназолины). 2-Меркаптоптеридины [324]



(R — алкил, арил) — предлагают для улучшения сохраняемости фотослоев, черно-белых и цветных, а также проявителей.

6-Оксо-9-метил-5,6-дигидробензимидазо-1,2-с-хиназолины и их тионы [325], растворимые в диметилформамиде, могут быть хорошими анти-бронзирующими и антиуалирующими средствами для фотографических копировальных материалов.

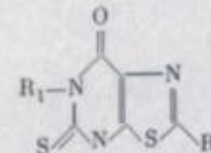
**Триазоло-4,5-пиримидины** (1,2,3,4,6-пентазаинден и триазоло-4,5-пиримидины). Практическое применение полиалкиленоксидов как сенсibilизаторов ограничивается вуалированием эмульсий при хранении, особенно в условиях высокой температуры и влажности. Для стабилизации таких эмульсий предлагают 1,2,3,4,6-пентазаинден (несим-триазолопиримидины) [326, 328]:



(R — водород, алкил, окси-, меркапто-, алкилмеркапто-, карбоксиметил-меркаптогруппы; R<sub>1</sub> — водород, алкил, окси-, меркапто-, аминогруппы; R<sub>2</sub> — водород, арил) — в концентрации 0.001—5 г/моль AgHal.

Соединения подобного строения, имеющие в триазольном кольце фенил-, сульфобензил-, карбоксифенилгруппы, эффективны в орто-, панхроматических и рентгеновских эмульсиях [329, 330].

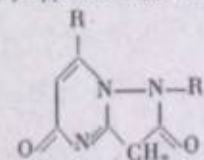
**Триазоло-4,5-пиримидины** (1-тиа-3,5,7-триазаинден) [331]:



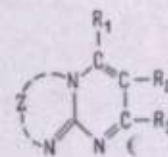
(R — алкилмеркапто-, алкиламиногруппы; R<sub>1</sub> — водород, метил, этил) — также рекомендуют (в количествах 0.005—0.25 г/моль AgHal) для улучшения сохраняемости различных сортов эмульсий, сенсibilизированных полиалкиленоксидом.

### Гетероциклы со связью N=C

**Азаинден** (1,4- и 3,4-диазаиндолины). Для ингибирования вуали и улучшения сохраняемости в условиях высокой температуры и влажности предлагают триазаинден (1,4-диазаиндолины) [332, 335]:

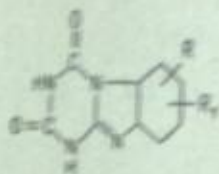


(R — алкил, арил, гетероцикл, оксигруппа; R<sub>1</sub> — алкил, арил, гетероцикл — хинолил, фурил, бензотриазолил) — либо 3,4-диазаиндолины [336]:



(R<sub>1</sub> — окси-, аминогруппы; R<sub>2</sub> — водород, алкил, арил, гетероциклическая ациклическая, нитро-, нитрилгруппы; R<sub>3</sub> — водород, алкил, арил, гетероциклическая окси-, амино-, ациклическая группа; R<sub>4</sub> и R<sub>5</sub> могут образовывать изоциклическое или гетероциклическое кольцо; Z — атомы, необходимые для строения кольца имидазола, имидазолина или ариленимидазола).

Вуаль может быть снята при введении в эмульсию гидрированных 3,4,5-триаза-1,2-бензимидазолинов [337]:

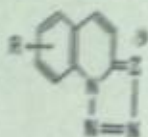


(R — водород, хлор, бром; R<sub>1</sub> — водород, алкил, галоген, аминнокарбонильная группа) в количестве 25—200 мг/кг эмульсии.

5,7-Динитрозамещенные водородные соединения предлагают для снятия желтой вуали [338].

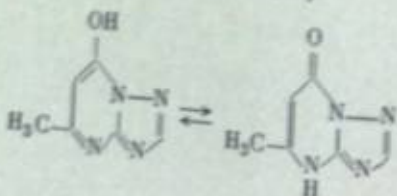
В качестве стабилизаторов могут быть использованы аминотетраазолины [339].

Триазоло- и тетраазологидроимидазолы:



(Z — N, CR; R — водород, алкил, арил, сульфогруппа) — рекомендуются самостоятельные добавки (0,001—5 г/моль AgHal) [340] или в смеси с 4-метил-7-диэтиламинокумарином (для хлоросеребряных эмульсий в бумажной пленке) [341].

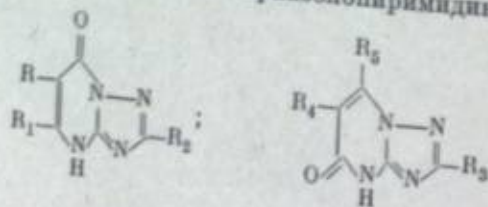
1,2,4-Триазоло-(а)-пиримидины (1,3,4- и 2,3,4-триазанидолицины 1,3,3a,7- и 1,2,3a,7-тетразаиденины). Представитель этого широко изученного класса, ста-соль — 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3a)-пиримидин (5-метил-7-окси-1,3,4-триазанидолицин):



с 1935 г. и по настоящее время остается самым известным стабилизатором галогенидосеребряных эмульсий.

Кроме ста-соли синтезировано и запатентовано в качестве стабилизаторов и антивуализирующих веществ большое число соединений этого класса.

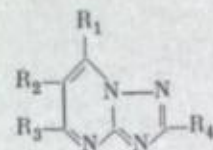
Производные 4-оксо- или 6-оксо-триазолопиримидина [342—356]:



(R, R<sub>1</sub> — водород, алкил, арил, гетероциклический; R<sub>2</sub> — карбоксиалкил, алициклический, гетероциклический, галоген, амино-, оксигруппы; R<sub>3</sub> — галоген, алкил, арил, гетероциклический, аралкил, карбоксиалкил, CH<sub>2</sub>R; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> — алкил, арил, галоген) — предлагают вводить в различные эмульсионные слои в широком интервале концентраций.

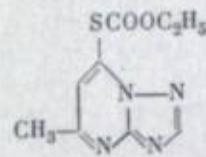
Два японских патента 1959 г. [357, 358] содержат такие общие формулировки, что под их действие практически подпадают все триазолопиримидины.

Для стабилизации японские авторы предлагают галонированные триазолопиримидины, в частности не содержащие оксигруппы [359—361]:

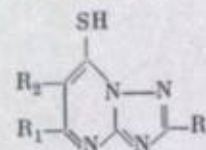


(R<sub>1</sub> — хлор, R<sub>2</sub> — хлор, бром; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> — водород, метил).

Для снятия желтой вуали в высококонтрастных фотобумагах рекомендуют карбоксиалкилмеркаптозамещенные триазолопиримидины [232]:

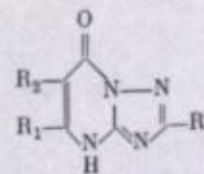


Падение плотности вуали, увеличение контраста при проявлении могут предотвращать производные 4-меркапто-триазолопиримидина [362, 363]:



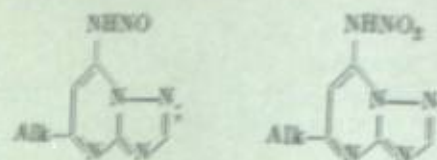
(R — алкилмеркапто-, арилмеркаптогруппы; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — водород, алкил, аралкил, галоген). Особенно эффективно их действие в рентгеновских эмульсиях. Кроме того, соединения такого типа обладают антибронзирующим действием.

Как антивуализирующие вещества могут быть использованы различные 4-оксо-2- и 4-оксо-6-меркаптопроизводные триазолопиримидина [364—367]:

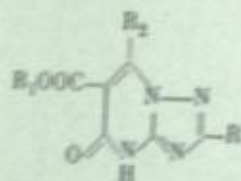


(R — водород, алкил, аралкил, фурил, алкилмеркапто- или замещенная меркаптогруппа, соединенная с кольцом через метиленовую группу; R<sub>1</sub> — алкил, арил, аралкил, гетероциклический, окси-, амино-, карбоксиалкил-, алкилмеркаптогруппы; R<sub>2</sub> — водород, алкил, арил, аралкил, оксиалкил, циан; R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> могут образовывать бензольное кольцо).

Улучшению сохранности способствуют нитроаминно- и нитро-  
мещенные триазолопиримидины [184]:



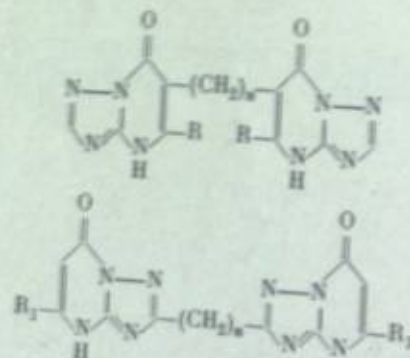
и 5-карбаллокси-6-оксо-триазолопиримидины [368, 369]:



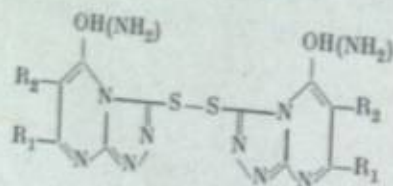
(R — водород, алкил, S-гетероцикл, алкилмеркаптогруппа; R<sub>1</sub> — алкил; R<sub>2</sub> — водород, алкил, галоген, окси-, меркаптогруппы) (0,02—2 г/мл AgHal).

Снижение вуали цветных элементов и бумаг может быть достигнуто применением различных триазолопиримидинов в желтый фильтровый слой (2—50 мг/кг эмульсии) или в проявитель (5—10 мг/л) [370—372].

Для высокочувствительных кинофотоматериалов, нечувствительных, орто- и панхроматических эмульсий рекомендуются бис-триазолопиримидин-2- и 5-ил-/алканы [373, 374]:



(R — алкил, оксигруппа; R<sub>1</sub> — алкил, арил; n=0, 1, 2, ...) — и дисульфиды [375]:



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — алкил, арил, аралкил; 2,5—25 мг/моль AgHal).

С середины пятидесятых годов для стабилизации эмульсий, сенсibilизированных полиалкиленоксидами, ряд триазолопиримидинов патентуется вторично [376—384].

Интересно отметить, что в 1965 г. опубликован чехословацкий патент, предлагающий в качестве стабилизатора очищенную ста-соль [385].

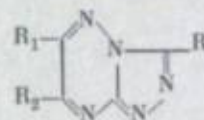
В некоторых патентах рекомендуют вводить в эмульсии смеси триазолопиримидинов с соединениями других классов.

В аммиачную эмульсию типа «Рентген» вводят натриевую соль ста-соли (1 г/моль AgHal) и хлораурат калия (1,3 мг/моль AgHal). По данным патента, вуаль уменьшается в 3—4 раза [386].

Для высокочувствительных эмульсий предложены смеси триазолопиримидинов (чаще всего ста-соли) с нитробензимидазолом [387], с 2-гептил-4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3a)-пиримидином для снятия вуали при высоких температурах [388], с ртутьорганическими соединениями [29], с фенилмеркаптотетразолом [236], с производными меламина [389], с солями марганца [15], с o-оксидбензилиденами [143], с производными тиофена [174], с моно- или полиоксисоединениями ароматических углеводородов [108].

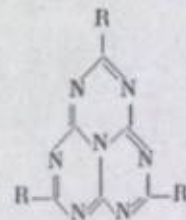
Триазолопиримидины можно использовать в качестве тонирующих и стабилизирующих веществ в диффузионных процессах [390].

Пентаза-, полиазаидены (1,2,3,4-, 2,3,4,7- тетраза- и полиазаидолицины) и другие соединения. Пентазаидены [391—393]:



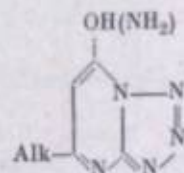
(R — водород, алкил, арил; R<sub>1</sub> — водород, алкил, арил, окси-, алкилмеркаптогруппы; R<sub>2</sub> — алкил, арил, оксигруппа) — рекомендуют для стабилизации эмульсий, хранящихся в условиях высокой температуры и влажности.

Сохраняемость эмульсий, сенсibilизированных полиалкиленоксидами, улучшается при использовании солей гидромелановой и циамелуровой кислот [394]:



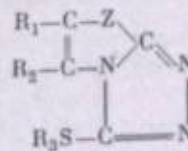
(R — окси-, цианамидогруппы).

Смеси 1,2,3,4-пентазаиденов (1,2,3,4-тетразаидолицинов):



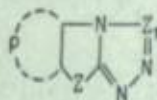
с ртутьорганическими соединениями [29] и моно- или полиоксиароматическими соединениями [108] предлагают для стабилизации высокочувствительных эмульсий.

В качестве стабилизаторов и антивуалирующих веществ рекомендуют конденсированные триазол-тиолы [395—397], например 2,3-дигидробензотриазоло-3,2,4,5-триазол-/1,2,3,4/-3-тиол и др.:



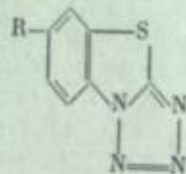
$[Z - \dot{O}, S, NH$  или  $(CR=N)$ -группа,  $CH=CH$ ;  $R$  — алкил, карбоксильная группа,  $R_1$  и  $R_2$  — водород, алкил, оксигруппа, или оба радикала образуют бензольное кольцо;  $R_3$  — водород, алкил,  $K, Na, NH_4$ ], которые вводят в концентрации 0.025—17 мг/моль  $AgHal$  в высокочувствительные эмульсии и 0.9—43 мг/моль  $AgHal$  в низкочувствительные эмульсии. Такие соединения можно вводить и в проявитель [398].

Для тех же целей рекомендуют триаза- и тетразациклопент-(а)-а-дены [399]:



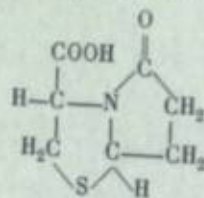
[ $P$  — атомы, необходимые для достройки кольца, имеющего заместителя галоген, оксигруппу, алкил;  $Z$  —  $S, Se, NH$ ;  $Z_1$  —  $N, -CH-$ ,  $C$ -алкил,  $C$ -арил,  $-C(OH)$ ] (0.001—5 г/моль  $AgHal$ ).

Хлоросеребряные эмульсии для цветных и черно-белых фотоматериалов могут стабилизироваться аммиачной солью 1-(2-метилбензотриазолил-6)-метилтриазолкарбоновой кислоты [400] или производными бензотриазол-тетразола [401]:



( $R$  — водород, алкил, алкокси, галоген).

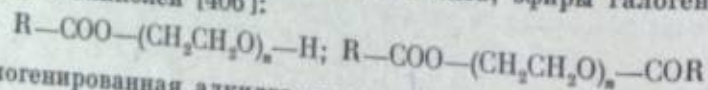
Указывают, что сохраняемость фотослоев с одновременным повышением контраста могут обеспечить конденсированные циклические системы, содержащие кольца тиазолидина, тетрагидротиазина или бензотриазола, например лактам 4-карбокси-2-(β-карбоксиэтил)-2-метилтиазолидина [402]:



### Полимеры

В качестве антиуалирующих веществ в галогенидосеребряные эмульсии предлагают вводить сополимеры акриловой кислоты с  $N,N$ -дибутил-акриламидом [403], с диакриламидом [404]; смесь моно- или дисахаридов с полиакриламидом или сополимером акриламида и акриловой кислоты [405].

Антиуалирующими и дубящими веществами для фотографических эмульсий являются, по мнению автора патента, эфиры галогеносодержащих кислот и гликолей [406]:



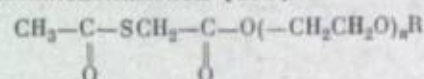
( $R$  — галогенированная алкилгруппа;  $n=1-200$ ), вводимые в эмульсии в процессе изготовления в подходящем растворителе.

В присутствии полигликолей происходит увеличение чувствительности с сохранением стабильности эмульсий [407, 408].

Для повышения стабильности проявителя [409] и сохраняемости фотобумаг [410] рекомендуют применять полиокс-100 и другие полиалкиленоксида.

С целью повышения чувствительности и снижения роста вуали в проявляющий раствор или эмульсию можно вводить полиэтиленгликолевые эфиры сульфокислоты [411], соли щелочных металлов полиэфиров сульфоянтарной кислоты и полиэтиленгликолей [412, 413].

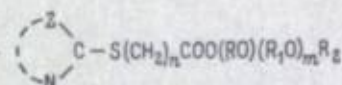
В несенсибилизированные или сенсибилизированные эмульсии предлагают вводить в качестве антиуалирующих веществ ацетилтиогликолевые эфиры полиалкиленгликолей [414]:



( $R$  — водород или ацетилтиогликолевая группа;  $n=1-200$ ).

Указывают, что фотографические материалы, содержащие полиалкиленгликолевые производные (молекулярный вес  $\geq 300$ ) с остатками азотсодержащих гетероциклов, например бензотриазола или бензоксазола, не дают роста вуали при хранении в тропических условиях [415].

Полиалкиленовые эфиры карбоксиалкилмеркаптопроизводных азотистых гетероциклических оснований [416]:

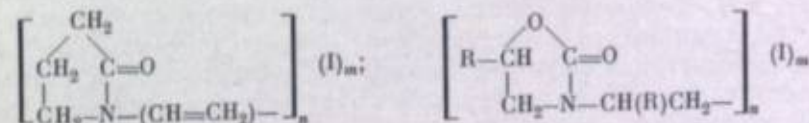


( $R, R_1$  — этилен, пропилен;  $R_2$  — водород, алкил с числом углеродных атомов от 6 до 18;  $Z$  —  $O, S, N$ ;  $n=1-3$ ;  $m=5-40$ ) — можно добавлять в эмульсию или проявитель, повышая в 1.5 раза чувствительность без увеличения вуали.

Для стабилизации фотографических эмульсий, особенно сенсибилизированных полиалкиленоксидами, предлагают поли- $N$ -винил-2-пирролидон [417], винилпирролидон-винилацетатные сополимеры [418].

Для предупреждения образования желтой вуали в проявитель, фиксирующий раствор или светочувствительный слой, рекомендуют вводить водорастворимое поливинильное азотсодержащее соединение, например поливинилпирролидон [419].

Иодные комплексы поливинилпирролидона [420] и поли- $N$ -винил-2-оксазолидона [421]:



( $R$  — низший алкил или металл;  $n$  — число, обеспечивающее мол. вес  $\geq 150\ 000$ ;  $m$  — целое число) — в количестве 2.5—750 мг/моль  $AgHal$  могут стабилизировать эмульсию в условиях высокой температуры и влажности; возможна комбинация их с обычными стабилизаторами.

Ряд полимерных соединений предлагают для предотвращения цветной вуали [422—425].

### Некоторые выводы и обобщения

Общее число прореферированных патентов по стабилизаторам и антиуалирующим веществам, оказавшихся доступными нам, составляет 792. Учитывая, что число первичных патентов и патентов-аналогов имеет соотношение в среднем 1 : 1, можно сделать вывод, что за период с 1945

по 1966 г. в качестве стабилизаторов и антиуалирирующих веществ было обследовано около 400 групп различных химических соединений, преимущественно органической природы.

Распределение патентов по группам соединений

Название группы	Число патентов за 1945—1966 гг.		Число патентов за 1962—1966 гг.		% от общего числа патентов за 1962—1966 гг.
	абс. значение	относ. значение, %	абс. значение	относ. значение, %	
Гетероциклические соединения . . . . .	406	51	154	49	38
пятичленные . . . . .	192	—	90	—	47
шестичленные . . . . .	55	—	16	—	29
конденсированные . . . . .	159	—	48	—	30
триазолопиримидины . . . . .	78	—	27	—	35
Комплексные и элементоорганические соединения . . . . .	115	15	16	5	14
ртутные соединения . . . . .	43	—	8	—	18
Ароматические соединения . . . . .	103	13	51	16	50
Алифатические соединения . . . . .	71	9	36	12	49
Полимерные соединения . . . . .	44	6	27	9	61
Дисульфиды, сульфиды и селениновые кислоты . . . . .	43	5	23	7	54
Алициклические соединения . . . . .	10	1	5	2	50
Итого . . . . .	792	100	312	100	40

В таблице представлены данные о распределении патентов между семью основными группами соединений, выделенных нами. Из данных таблицы следует, что ведущей группой являются гетероциклические соединения, на которые взята половина общего числа патентов. Остальные патенты распределяются между шестью группами, причем элементоорганические соединения охватывают 15%, ароматические — 13, алифатические — 9, полимерные — 6, дисульфиды, сульфиды и селениновые кислоты — 5% общего числа патентов.

Среди гетероциклических соединений почти половина патентов (192 из 405) охватывает пятичленные гетероциклы, которые, по-видимому, представляют наиболее широко исследованную группу. Заслуживает внимания тот факт, что 78 патентов из 159, взятых на применение конденсированных систем, принадлежит к одному классу — классу триазолопиримидиновых соединений, которые явились предметом заявления 40% патентов этой группы.

Интересным является и то обстоятельство, что 40% патентов выдано в последние 5 лет, что, по-видимому, отражает тенденцию повышенного внимания к стабилизаторам и антиуалирирующим веществам на рубеже 60-х годов.

За последние пять лет по-прежнему первенство принадлежит гетероциклическим соединениям (50% общего числа патентов), а на 2-е место (16%) выходит ароматические соединения, затем алифатические соединения (12%), полимерные (9%), дисульфиды (7%); удельный вес патентов на элементоорганические соединения значительно снижается, составляя всего 5%.

Данные таблицы о соотношении патентов, полученных в 1962—1966 гг. к общему числу патентов за 1945—1966 гг. позволяют определить группы соединений, наиболее интенсивно исследовавшиеся в этот период.

За это время получено патентов: 61% — на применение полимерных соединений, 54% — дисульфидов, сульфидов и селениновых кислот, 50% — ароматических и алициклических соединений, 49% — алифатических соединений, 47% — пятичленных гетероциклических соединений.

Авторы выражают благодарность за консультацию и ценные замечания при написании обзора чл.-корр. АН СССР И. И. Левкоеву.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бельг. пат. 648461; DAS 1215516; франц. пат. 1405327.
- [2] Пат. США 2935405; DAS 1032667.
- [3] Франц. пат. 1233010.
- [4] Пат. США 2910359.
- [5] DAS 1214083.
- [6] Пат. ФРГ 730291.
- [7] Пат. США 2500140.
- [8] Авт. свид. СССР 141062.
- [9] Пат. США 2540085.
- [10] Пат. США 2597856; пат. ФРГ 854883; англ. пат. 680593; канад. пат. 518201
- [11] Пат. США 2597915; пат. ФРГ 848910; канад. пат. 518202.
- [12] DAS 1174156.
- [13] DAS 1132797.
- [14] Бельг. пат. 669269.
- [15] Пат. США 2839405.
- [16] Пат. США 2819964.
- [17] Пат. США 2816030; пат. ФРГ 971450; англ. пат. 752446.
- [18] Пат. США 2728664; англ. пат. 742224; итал. пат. 510525.
- [19] Пат. США 2728663; англ. пат. 742219, 742220.
- [20] Пат. США 2728666; англ. пат. 742222; франц. пат. 1098942; бельг. пат. 524124; итал. пат. 505649; итал. пат. 539942; австрал. пат. 166929.
- [21] Пат. США 2728667.
- [22] Пат. США 2751299; бельг. пат. 537788; англ. пат. 768622; пат. ФРГ 961416; DAS 1014431.
- [23] Пат. США 2784090; англ. пат. 742223; австрал. пат. 166930.
- [24] Пат. США 2732302; англ. пат. 742220; итал. пат. 512828; австрал. пат. 164816.
- [25] Англ. пат. 776945.
- [26] Англ. пат. 633159.
- [27] Англ. пат. 630646.
- [28] Neth. Appl. 6602846.
- [29] DAS 1209426; бельг. пат. 668031.
- [30] Пат. США 2728665; англ. пат. 742221; итал. пат. 505879.
- [31] Пат. США 3137577; франц. пат. 1349658.
- [32] Англ. пат. 1043860.
- [33] DAS 1183370.
- [34] DAS 1183371.
- [35] Пат. США 2628167.
- [36] Пат. США 2483971.
- [37] Пат. США 3275443; Neth. Appl. 6409367.
- [38] Авт. свид. СССР 142524.
- [39] Авт. свид. СССР 195872.
- [40] DAS 1030179.
- [41] DAS 1107077.
- [42] Англ. пат. 632727.
- [43] Пат. США 2953455.
- [44] Пат. США 2472626; канад. пат. 494598; нидерланд. пат. 69470
- [45] Пат. США 2472627; канад. пат. 494599.
- [46] DAS 1157077.
- [47] Пат. США 2458442.
- [48] Пат. США 2448060; англ. пат. 602160; нидерланд. пат. 69270.
- [49] Пат. США 2566245; англ. пат. 602158; канад. пат. 494590; нидерланд. пат. 69269—69271.
- [50] Пат. США 2566263; канад. пат. 492227.
- [51] Пат. США 2472631; канад. пат. 494602; англ. пат. 657805.
- [52] Швейц. пат. 285163.
- [53] Швейц. пат. 285168; нидерл. пат. 76315—76319.
- [54] Пат. США 2552229; англ. пат. 665515; франц. пат. 1000478.
- [55] Пат. США 2552230; англ. пат. 665782; франц. пат. 1000479.
- [56] DAS 1149246.

- 157 Пат. США 3212895.  
 158 Франц. пат. 965289.  
 159 DAS 1173072.  
 160 Бельг. пат. 444913.  
 161 Герм. пат. 730212.  
 162 Герм. пат. 700913; бельг. пат. 446164.  
 163 Пат. США 2386158.  
 164 Neth. Appl. 6509486.  
 165 Пат. США 2687486.  
 166 Пат. США 3128187; англ. пат. 902486; бельг. пат. 613565; франц. пат. 131420; канад. пат. 697123.  
 167 Пат. США 3128185; англ. пат. 971181; канад. пат. 675758.  
 168 Пат. США 2378203.  
 169 Пат. США 2394600.  
 170 Пат. США 3232742; франц. пат. 1400087; бельг. пат. 650938.  
 171 DAS 1199612; бельг. пат. 660667.  
 172 Пат. США 3227556; франц. пат. 1377715.  
 173 Англ. пат. 561378.  
 174 Пат. США 3160704.  
 175 Бельг. пат. 630339.  
 176 DAS 1155328.  
 177 Пат. США 3228839; англ. пат. 1019222—1019224; франц. пат. 1348389; Belg. A. 621936.  
 178 Пат. ГДР 35233.  
 179 Яп. пат. 3081.  
 180 Пат. США 2887378.  
 181 Пат. США 2855036; канад. пат. 668595.  
 182 Яп. пат. 3572.  
 183 Авт. свид. СССР 128286.  
 184 Авт. свид. СССР 184612.  
 185 Бельг. пат. 657598; франц. пат. 1418693.  
 186 Авт. свид. СССР 119797.  
 187 DAS 1158760.  
 188 Авт. свид. СССР 133340.  
 189 Авт. свид. СССР 189303.  
 190 Франц. пат. 1395278.  
 191 Яп. пат. 22967; пат. США 3212900.  
 192 Яп. пат. 22968.  
 193 Яп. пат. 18645.  
 194 Пат. США 3125449; франц. пат. 1380230; бельг. пат. 643079.  
 195 Пат. США 2944899; франц. пат. 1183647; бельг. пат. 561304.  
 196 Пат. США 2757088.  
 197 Пат. США 2757089.  
 198 Пат. США 2418629.  
 199 Пат. США 2384613.  
 100 Чехослов. пат. 57838.  
 101 Пат. США 2892715.  
 102 Пат. ГДР 7376.  
 103 Польск. пат. 41908.  
 104 Пат. США 3043697; бельг. пат. 581611; франц. пат. 1233875; англ. пат. 867900; DAS 1120272.  
 105 Пат. США 2955037; англ. пат. 836089; франц. пат. 1205574; DAS 1096194; бельг. пат. 567018.  
 106 Пат. США 2965487.  
 107 DAS 1095114; франц. пат. 1205573; англ. пат. 836302; бельг. пат. 567019.  
 108 DAS 1207792; бельг. пат. 635753; англ. пат. 981470; франц. пат. 1365088.  
 109 Авт. свид. СССР 201920.  
 110 Авт. свид. СССР 122399.  
 111 Пат. США 2418613.  
 112 Бельг. пат. 645794; франц. пат. 1392824.  
 113 Пат. США 2403721.  
 114 Пат. США 2728659; англ. пат. 752146; бельг. пат. 529273; франц. пат. 1105048.  
 115 Пат. США 2732300; англ. пат. 752147.  
 116 Англ. пат. 731301.  
 117 Пат. США 2955038; англ. пат. 842062; франц. пат. 1207828; DAS 1093206; бельг. пат. 569456.  
 118 Пат. США 2758119.  
 119 Пат. США 2735765; англ. пат. 752148.  
 120 Пат. США 2701197.  
 121 DAS 1099350; англ. пат. 907274; пат. США 3174862; франц. пат. 1268073.

- 122 Пат. США 3236652; франц. пат. 1380020; бельг. пат. 649099.  
 123 Пат. США 3008829; англ. пат. 907267; франц. пат. 1288372; канад. пат. 677540.  
 124 Пат. США 3155518.  
 125 Пат. США 3244522; бельг. пат. 637361.  
 126 Пат. США 3140178; бельг. пат. 621605; франц. пат. 1347695; англ. пат. 1010563; DAS 1173796.  
 127 Пат. США 2756145; англ. пат. 796402; франц. пат. 1116659.  
 128 Пат. США 2897081.  
 129 Пат. США 3128184; англ. пат. 974303; канад. пат. 699836.  
 130 Пат. США 3008995.  
 131 Пат. США 3161513.  
 132 Пат. США 2378204.  
 133 Бельг. пат. 656351.  
 134 DAS 1171266.  
 135 Авт. свид. СССР 181990.  
 136 Авт. свид. СССР 122023.  
 137 Пат. США 2377375; франц. пат. 956709.  
 138 Пат. США 3226231; бельг. пат. 647857; франц. пат. 1405892.  
 139 Пат. США 2393763.  
 140 Англ. пат. 988062; DAS 1159759.  
 141 Англ. пат. 623448.  
 142 Бельг. пат. 662962.  
 143 DAS 1170777; Belg. A. S. 642085; англ. пат. 1038345; франц. пат. 1379963.  
 144 Бельг. пат. 642449.  
 145 Яп. пат. 380.  
 146 Авт. свид. СССР 200427.  
 147 Пат. США 2150702.  
 148 Пат. США 2449836; англ. пат. 610815.  
 149 Франц. пат. 956697.  
 150 Пат. США 2776211; англ. пат. 835047; франц. пат. 1170788; бельг. пат. 553885.  
 151 Пат. США 2057764; англ. пат. 441625.  
 152 Пат. США 2394198; англ. пат. 603187; канад. пат. 454395.  
 153 Пат. США 2385762; пат. ФРГ 884602.  
 154 Пат. США 2440110; англ. пат. 604153; пат. ФРГ 813087.  
 155 Пат. США 2440206; пат. ФРГ 971436.  
 156 Пат. США 2438716; англ. пат. 610531; пат. ФРГ 816950.  
 157 Пат. США 3047393; англ. пат. 972211; бельг. пат. 598976.  
 158 Пат. США 3057725; англ. пат. 956277; DAS 1188941; франц. пат. 1269367; бельг. пат. 593047.  
 159 Пат. США 3062654; англ. пат. 957311; бельг. пат. 593048; DAS 1188940; австрал. пат. 250914; франц. пат. 1269368.  
 160 Пат. США 3043696; франц. пат. 1266141; бельг. пат. 594454; англ. пат. 963987; DAS 1188942; австрал. пат. 251845.  
 161 Пат. США 3226232; бельг. пат. 647918; франц. пат. 1395324.  
 162 Бельг. пат. 662747.  
 163 Пат. США 2735764; англ. пат. 739038.  
 164 Англ. пат. 875878.  
 165 Бельг. пат. 646505.  
 166 Пат. США 2401713.  
 167 Франц. пат. 952440.  
 168 Пат. США 2728661; франц. пат. 1112594.  
 169 Пат. США 3005713; DAS 1138315; франц. пат. 1299145; англ. пат. 928116.  
 170 Пат. США 3068100; англ. пат. 925115; франц. пат. 1315070; DAS 1177001.  
 171 DAS 1164828.  
 172 Пат. США 3114637; англ. пат. 1002323; канад. пат. 697160; бельг. пат. 616950; франц. пат. 1333762.  
 173 Пат. США 2948614; англ. пат. 874080; бельг. пат. 569317.  
 174 Пат. США 3128186.  
 175 Бельг. пат. 667559.  
 176 Авт. свид. СССР 159727.  
 177 Пат. США 3106467; англ. пат. 974984.  
 178 Яп. пат. 8974.  
 179 Пат. США 3040047; DAS 1220428.  
 180 Пат. США 2271229; франц. пат. 868067; англ. пат. 541232.  
 181 Пат. США 2656271.  
 182 Пат. США 2819965; англ. пат. 859143; франц. пат. 1173222; бельг. пат. 555210.  
 183 DAS 1158830; пат. США 3252799; франц. пат. 1360456; англ. пат. 1037646; Belg. AS 633364.  
 184 Пат. США 3148066; англ. пат. 956647; бельг. пат. 619423; франц. пат. 1328085.  
 185 Франц. пат. 1420895; бельг. пат. 658232.



[186] Пат. США 2324123; франц. пат. 956670.  
[187] Пат. США 3023103; англ. пат. 982144; франц. пат. 1294050; DAS 1176477.  
[188] Пат. США 3271154; англ. пат. 960675; бельг. пат. 624463.  
[189] Пат. США 2384593.  
[190] Пат. Швеции 343229.  
[191] Пат. США 3155517.  
[192] Пат. США 2496940.  
[193] Бельг. пат. 664085; франц. пат. 1434712.  
[194] Пат. США 3137578; англ. пат. 1027564; Belg. A. S. 628098; франц. пат. 134622.  
[195] Авт. свид. СССР 176487.  
[196] Англ. пат. 955963.  
[197] Пат. США 3028201; канад. пат. 680889; бельг. пат. 555210.  
[198] Бельг. пат. 667158.  
[199] Франц. пат. 1343364.  
[200] DAS 1200678; франц. пат. 1437905.  
[201] Пат. США 3147118.  
[202] Пат. США 2708161; англ. пат. 768436; бельг. пат. 537787.  
[203] Франц. пат. 1417782.  
[204] Бельг. пат. 595695; пат. США 3148987; англ. пат. 934934; франц. пат. 130870.  
[205] Англ. пат. 701053.  
[206] Англ. пат. 701301.  
[207] Яп. пат. 6882.  
[208] Яп. пат. 17377.  
[209] Англ. пат. 741228.  
[210] Пат. США 2449226; франц. пат. 954346.  
[211] Пат. США 2476549; канад. пат. 489418.  
[212] Авт. свид. СССР 72626.  
[213] Пат. ГДР 35906; бельг. пат. 613617; франц. пат. 1311496.  
[214] Пат. США 2444608; англ. пат. 623116.  
[215] Пат. США 2475136.  
[216] Англ. пат. 645979; пат. США 2588538.  
[217] Англ. пат. 645980; пат. США 2534914.  
[218] Пат. США 2708162; англ. пат. 768438; бельг. пат. 537389; франц. пат. 114132.  
[219] Пат. США 2590775.  
[220] Англ. пат. 614701; пат. США 2534599.  
[221] Пат. США 3157509; франц. пат. 1351234.  
[222] Пат. США 2915395; DAS 1072477; бельг. пат. 562484.  
[223] DAS 1130282; швейц. пат. 393912; пат. США 3082088; англ. пат. 919061; бельг. пат. 599080.  
[224] Пат. ГДР 33243.  
[225] Пат. ГДР 42450.  
[226] Англ. пат. 975243.  
[227] Англ. пат. 561875; франц. пат. 916071; пат. США 2403927; пат. ФРГ 973160.  
[228] Пат. ФРГ 763389.  
[229] Пат. США 3266897.  
[230] Пат. США 2981624.  
[231] DAS 1173796; франц. пат. 1367900.  
[232] DAS 1189380.  
[233] Пат. США 3071465.  
[234] Пат. США 2465149; англ. пат. 623112; пат. ФРГ 849652.  
[235] Пат. США 2453087.  
[236] Яп. пат. 2825.  
[237] DAS 1200679.  
[238] Пат. США 2824001; англ. пат. 839579; франц. пат. 1170850; бельг. пат. 55414.  
[239] DAS 1151731; англ. пат. 1007020.  
[240] Пат. США 2939789.  
[241] Пат. США 2657136.  
[242] Пат. США 3042521; DAS 1093205; бельг. пат. 572846.  
[243] Пат. США 2967100.  
[244] Пат. США 2967099.  
[245] Пат. США 2894717.  
[246] Пат. США 2852380.  
[247] Англ. пат. 699892.  
[248] Пат. США 2668113.  
[249] Авт. свид. СССР 170290.  
[250] Англ. пат. 573544.  
[251] Бельг. пат. 659853.  
[252] Пат. США 3081170; DAS 1182059.  
[253] Пат. США 3161520; бельг. пат. 641098.  
[254] Пат. США 3113864; англ. пат. 952339; бельг. пат. 591664; франц. пат. 1234116.

[255] Пат. США 2694716; англ. пат. 722237.  
[256] Пат. США 2759821.  
[257] Пат. США 2759822.  
[258] Пат. ГДР 10184.  
[259] Ger. Pat. Appln. 68300.  
[260] Бельг. пат. 595325; англ. пат. 928840.  
[261] Пат. США 2855301.  
[262] Пат. США 2860976; англ. пат. 873198; бельг. пат. 559754; франц. пат. 1192199.  
[263] Герм. пат. 69315.  
[264] Пат. ГДР 7211.  
[265] Пат. ФРГ 867355.  
[266] Бельг. пат. 652267; Neth. Appl. 6409622.  
[267] Пат. ГДР 6946.  
[268] Канад. пат. 701492.  
[269] Пат. США 2870015; англ. пат. 884514; франц. пат. 1202249; бельг. пат. 565380.  
[270] Пат. США 3051570.  
[271] Пат. ФРГ 950537.  
[272] Пат. США 2843491; бельг. пат. 557661; франц. пат. 1175509.  
[273] Яп. пат. 9710.  
[274] Франц. пат. 1408003.  
[275] Бельг. пат. 647145.  
[276] Авт. свид. СССР 189306.  
[277] Пат. США 2948615; англ. пат. 858326; DAS 1106169.  
[278] Пат. США 2673152; англ. пат. 739431.  
[279] Бельг. пат. 666967.  
[280] Пат. США 2691588.  
[281] Пат. США 3193386; англ. пат. 984381; DAS 1158831; франц. пат. 1339990.  
[282] Яп. пат. 2826.  
[283] Яп. пат. 10165.  
[284] Яп. пат. 5515.  
[285] Пат. США 3068099.  
[286] Англ. пат. 939537.  
[287] Пат. США 3148067.  
[288] Франц. пат. 956699.  
[289] Пат. США 2195150.  
[290] Англ. пат. 601824.  
[291] Пат. США 2173628.  
[292] Пат. США 2525532.  
[293] Пат. США 2319090; франц. пат. 916255.  
[294] Англ. пат. 632395.  
[295] Пат. ГДР 43619.  
[296] Бельг. пат. 523115.  
[297] Пат. США 2336261; франц. пат. 968637.  
[298] Пат. ФРГ 765944.  
[299] Авт. свид. СССР 173603.  
[300] Пат. ФРГ 960051.  
[301] Пат. США 2919985.  
[302] Франц. пат. 914839.  
[303] Англ. пат. 819370.  
[304] Бельг. пат. 531277.  
[305] Пат. США 2476536; англ. пат. 636867; канад. пат. 467196.  
[306] Пат. США 2948612.  
[307] Герм. пат. 77191.  
[308] Пат. ГДР 3532.  
[309] Пат. США 2487569.  
[310] Англ. пат. 852074.  
[311] Англ. пат. 852075; DAS 1081312; австр. пат. 217427; бельг. пат. 551712; канад. пат. 589251.  
[312] Бельг. пат. 571916.  
[313] DAS 1209425; бельг. пат. 668032.  
[314] Пат. США 2143802.  
[315] Бельг. пат. 571917.  
[316] Пат. США 3161515; англ. пат. 1009366; бельг. пат. 641444; франц. пат. 1378456.  
[317] Пат. США 3244521; англ. пат. 965047; DAS 11882060; бельг. пат. 624110.  
[318] Пат. США 2952539.  
[319] Авт. свид. СССР 160430.  
[320] Англ. пат. 716327.  
[321] Яп. пат. 5840.  
[322] Пат. США 3185570.  
[323] Англ. пат. 701054.

- [324] Англ. пат. 701055.  
[325] Бельг. пат. 630297; франц. пат. 1386135; DAS 1177929.  
[326] Пат. США 2716062; англ. пат. 748750; бельг. пат. 530063; франц. пат. 111390; австр. пат. 203641.  
[327] Пат. США 2743180; англ. пат. 755369.  
[328] Пат. США 2743181; англ. пат. 752030; пат. ФРГ 961416.  
[329] Пат. США 2407204.  
[330] Пат. США 2713541; бельг. пат. 530062; франц. пат. 1109448; пат. ФРГ 95710; австрал. пат. 203861.  
[331] Пат. США 2712164; англ. пат. 789842; бельг. пат. 543978; DAS 1032668; австрал. пат. 210855.  
[332] Пат. США 2735769; пат. ФРГ 971954; бельг. пат. 529819; франц. пат. 110990.  
[333] Канад. пат. 484705.  
[334] Пат. США 2403329.  
[335] Пат. США 2481466.  
[336] Пат. ФРГ 813088; франц. пат. 1018047.  
[337] Пат. США 2444609; канад. пат. 484702.  
[338] Англ. пат. 626540.  
[339] Яп. пат. 6272.  
[340] Пат. США 2865749; англ. пат. 868787; франц. пат. 1200749.  
[341] Пат. США 2928735; англ. пат. 924350; бельг. пат. 584617; франц. пат. 122200.  
[342] Пат. США 2444605; англ. пат. 619557; пат. ФРГ 857885.  
[343] Пат. США 2444606; англ. пат. 628994.  
[344] Пат. США 2444607; пат. ФРГ 874702.  
[345] Пат. США 2450397.  
[346] Пат. США 2526477.  
[347] Пат. США 2449225; канад. пат. 460903.  
[348] Пат. США 2837521.  
[349] Англ. пат. 874204.  
[350] Англ. пат. 874205.  
[351] Франц. пат. 1308696.  
[352] Англ. пат. 648184; пат. США 2566658.  
[353] Пат. ФРГ 975582.  
[354] Авт. свид. СССР 184613.  
[355] Авт. свид. СССР 165642.  
[356] Яп. пат. 15715.  
[357] Яп. пат. 3275.  
[358] Яп. пат. 5647.  
[359] Яп. пат. 5946.  
[360] Яп. пат. 5947.  
[361] Яп. пат. 10166.  
[362] Англ. пат. 893428; пат. США 2933388; бельг. пат. 566543; франц. пат. 120537.  
[363] Яп. пат. 17378.  
[364] Neth. Appl. 6501053.  
[365] Neth. Appl. 6501015.  
[366] Англ. пат. 686864.  
[367] Англ. пат. 648185; пат. США 2566659.  
[368] Англ. пат. 999381.  
[369] Англ. пат. 999382; пат. США 3202512; бельг. пат. 610096; франц. пат. 130680.  
[370] DAS 1168251.  
[371] Пат. США 2899306.  
[372] Пат. США 2956876; бельг. пат. 570978.  
[373] Англ. пат. 677264; пат. ФРГ 850382.  
[374] Пат. США 2852375; бельг. пат. 561108; англ. пат. 869882.  
[375] Пат. США 2935404.  
[376] Пат. США 2756147; англ. пат. 815075; бельг. пат. 549178; франц. пат. 115590.  
[377] Пат. США 2835581; англ. пат. 814823; бельг. пат. 548687; франц. пат. 115810.  
[378] Пат. США 2944900.  
[379] Пат. США 2784091; англ. пат. 748745.  
[380] Англ. пат. 805826.  
[381] Англ. пат. 805827.  
[382] Яп. пат. 378.  
[383] Яп. пат. 379.  
[384] Чехосл. пат. 110344.  
[385] Чехосл. пат. 114969.  
[386] Франц. пат. 1385606.  
[387] Яп. пат. 11074.  
[388] Авт. свид. СССР 177276.  
[389] Авт. свид. СССР 95119.  
[390] Пат. США 3053657.

- [391] Англ. пат. 1042471.  
[392] Франц. пат. 1379479; бельг. пат. 642615.  
[393] Франц. пат. 1423184; бельг. пат. 658560.  
[394] Пат. США 2704716; англ. пат. 769859; бельг. пат. 538960.  
[395] Англ. пат. 851815; пат. США 2861076; франц. пат. 1196815; бельг. пат. 559022.  
[396] Англ. пат. 851816; пат. США 2887378; франц. пат. 1196816; бельг. пат. 559023.  
[397] Франц. пат. 1192194.  
[398] Англ. пат. 931293.  
[399] Пат. США 2891862; англ. пат. 868786.  
[400] Авт. свид. СССР 138487.  
[401] Авт. свид. СССР 123842.  
[402] Пат. США 2860985; англ. пат. 887272; бельг. пат. 564592.  
[403] Пат. США 3178295; франц. пат. 1329432; англ. пат. 1013714; англ. пат. 1013905; бельг. А. S. 620515; бельг. А. S. 620658; канад. пат. 697204.  
[404] Пат. США 3178296; франц. пат. 1328889.  
[405] Англ. пат. 93960.  
[406] Пат. США 2732303; англ. пат. 751580; бельг. пат. 531823; франц. пат. 1116147; франц. пат. 1170850.  
[407] Франц. пат. 1309526.  
[408] Бельг. пат. 657051.  
[409] Авт. свид. СССР 194548.  
[410] Авт. свид. СССР 193298.  
[411] Авт. свид. СССР 164525.  
[412] Авт. свид. СССР 169394.  
[413] Авт. свид. СССР 172625.  
[414] Пат. США 2721800; англ. пат. 751446.  
[415] Пат. США 3046130.  
[416] Пат. США 3084044.  
[417] Пат. США 2995444; англ. пат. 851774; DAS 1119119.  
[418] Пат. США 3052544; англ. пат. 894647; канад. пат. 632762; DAS 1176999.  
[419] Пат. ФРГ 881445.  
[420] Пат. США 3021213; бельг. пат. 577232; англ. пат. 870249; DAS 1108074; канад. пат. 607639.  
[421] Пат. США 3060028; бельг. пат. 612836; англ. пат. 989891; франц. пат. 1316014; DAS 1162191.  
[422] Пат. США 3186970.  
[423] Пат. США 3165495.  
[424] Пат. США 2816028.  
[425] Пат. США 2710801.

В. И. ШЕБЕРСТОВ

### ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Во многих работах этого сборника весьма подробно рассматриваются отдельные стороны проблемы сохранения и стабилизации фотографических слоев. Цель этой статьи иная — дать краткий обзор проблемы в целом.

Проблема сохранения и стабилизации фотографических свойств высокочувствительных фото- и киноплёнок впервые возникла в начале двадцатых годов нашего столетия, когда некоторые фирмы (Кодак, Агфа и др.) начали выпускать фотографические материалы с широкой зоной оптической сенсibilизации и имевшие невиданную до этих пор светочувствительность. Применение высокоактивных желатин, ужесточение режимов созревания эмульсий и использование более активных, чем прежде, оптических сенсibilизаторов привели к скачку светочувствительности, но вместе с тем вызвали резкое снижение сохраняемости фотографических свойств выпускаемых материалов. Так, если прежние фотоматериалы хранились десятилетиями без изменения свойств, новая продукция не выдерживала иногда хранения и несколько месяцев: наблюдались быстрый рост вуали и падение светочувствительности. Перед учеными встала задача раскрытия физического механизма этого явления и изыскания эффективных мер торможения процессов старения светочувствительных материалов.

Работами Керрола с сотрудниками в США (1931—1934 гг.) [1, 2] и К. В. Чибисова с сотрудниками в СССР (1935—1937 гг.) [3, 4] было показано, что старение фотографических слоев можно рассматривать как продолжающийся во время хранения замедленный процесс второго созревания фотографической эмульсии.

К 1925 г. относятся патенты фирмы Агфа (авторы Вендт, Вульф-Маттиа) [5, 6], в которых для стабилизации фотографических свойств эмульсионных слоев впервые были предложены органические соединения — производные тиазола и имидазола, а также продукты электролиза протеинов.

Шепард [7] в 1927 г. рекомендовал тиоанилиды в качестве фотографических стабилизаторов. Позднее появилось множество патентов с указанием, что стабилизирующим действием обладают самые разнообразные органические соединения (насколько широк круг последних, в той или иной степени проявляющих эти свойства, видно, например, из статьи Казимова с сотрудниками, см. стр. 35 наст. сб.).

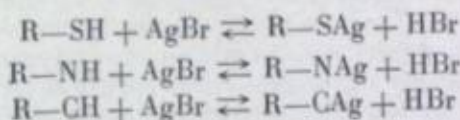
Большинство соединений, обладающих свойствами стабилизаторов, содержит в молекуле гетероцикл с атомом (или атомами) азота, например

бензимидазолы, бензтиазолы, триазолы, тетразолы, оксазолы, пиримидины, триазаиндолицины. В состав молекул обычно входят также и функциональные группы ( $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{CH}$ ), способные реагировать с ионами серебра. В результате образуются малорастворимые серебряные соли стабилизаторов.

Произведение растворимости серебряных солей стабилизаторов ( $\text{PP}_{\text{AgSt}}$ ) может в большей или меньшей мере отличаться от  $\text{PP}_{\text{AgBr}}$  ( $\text{PP}_{\text{AgBr}} = 6 \cdot 10^{-13}$ ), но, как следует из приведенных ниже данных, никогда для стабилизаторов  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr(I)}$ -эмульсий эта величина не достигает величины  $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1.6 \cdot 10^{-10}$ .

Стабилизатор	$\text{PP}_{\text{AgSt}}$ (20—25° C)
2-Меркаптобензоксазол . . . . .	$2.5 \cdot 10^{-14}$
Фенилмеркаптотетразол . . . . .	$1.1 \cdot 10^{-14}$
2-Метил-5-нитробензимидазол . . . . .	$2.9 \cdot 10^{-13}$
Бензотриазол . . . . .	$3.1 \cdot 10^{-13}$
Меркаптобензимидазол . . . . .	$6 \cdot 10^{-13}$
5-Нитробензимидазол . . . . .	$6.2 \cdot 10^{-13}$
2-Метилбензимидазол . . . . .	$6.3 \cdot 10^{-13}$
5-Метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолицин (ста-соль)	$1.7 \cdot 10^{-12}$
Бензимидазол . . . . .	$3.2 \cdot 10^{-12}$

С учетом приведенных величин  $\text{PP}_{\text{AgSt}}$  становится понятным, что равновесие реакций



( $\text{R-SH}$ ,  $\text{R-NH}$  и  $\text{R-CH}$  — стабилизаторы) при величинах  $\text{PP}_{\text{AgSt}} \leq 6 \cdot 10^{-13}$  (меркаптобензоксазол, фенилмеркаптотетразол) практически полностью смещено вправо. При условии же, что  $\text{PP}_{\text{AgSt}} \geq 6 \cdot 10^{-13}$  (ста-соль, бензимидазол), равновесие смещено влево.

Естественно ожидать, что вещества первого типа будут хорошо и полно адсорбироваться на  $\text{AgBr}$ , а второго — не будут или будут незначительно адсорбироваться. Это предположение неоднократно подтверждено экспериментально [8—12].

Стабилизаторы, для которых  $\text{PP}_{\text{AgSt}} \leq \text{PP}_{\text{AgBr}}$ , помимо того, что они тормозят рост вуали при хранении фотографических слоев, т. е. оказывают стабилизирующее действие, обладают еще и значительным противовуалирующим действием при введении в проявитель (аналогично действию бромида калия, но в значительно большей степени). Однако эти соединения непригодны для стабилизации высокочувствительных негативных оптически-сенсibilизированных слоев, так как применение их неизбежно ведет к снижению эффекта оптической сенсibilизации (вытеснение молекулы красителя с поверхности  $\text{AgBr}$ ) и к депрессии светочувствительности.

Для стабилизации негативных оптически-сенсibilизированных эмульсий широко применяется ста-соль, которая, однако, на  $\text{AgBr}$  адсорбируется мало (от 2 до 10 мол.%, по данным Бирра [12] и Г. П. Фаермана [8]) и при введении в проявитель не оказывает противовуалирующего действия и не тормозит процесса проявления.

Бирр [12] полагает, что ста-соль оказывает стабилизирующее действие, не будучи адсорбированной на эмульсионных кристаллах, а находясь в желатиновой среде между кристаллами. Этот вывод, однако, не бесспорен: возможно, что стабилизирующее действие оказывает та

часть ста-соли, которая все же адсорбирована на отдельных лабильных участках поверхности эмульсионного микрокристалла. Понятно, что для этого требуются ничтожно малые количества вещества.

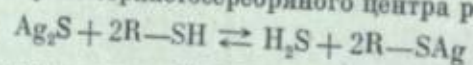
Так или иначе, но механизм стабилизирующего действия ста-соли окончательно не выяснен. Первоначальное предположение [13], что серебряная соль ста-соли (AgSta) восстанавливается в проявителе медленнее, чем AgBr, не подтвердилось на опыте. Так, В. И. Шеберстов, М. С. Борозкина и В. П. Донатова показали [14], что AgSta в проявителе восстанавливается (энергия активации ~10 ккал./моль) значительно быстрее, чем AgBr (энергия активации ~20 ккал./моль); серебряная же соль бензотриазола (AgBt) восстанавливается (энергия активации ~30 ккал./моль) значительно медленнее, чем AgBr.

Проявление AgSta идет приблизительно с такой же легкостью и скоростью, как проявление AgCl, и тем не менее ста-соль — превосходный стабилизатор фотографических свойств эмульсионных слоев.

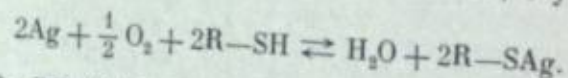
Для объяснения механизма стабилизирующего действия ста-соли автором [15] была высказана гипотеза, согласно которой энергия активации термического распада серебряной соли стабилизатора более высока, чем энергия активации распада желатино-серебряных комплексов (AgGel). Тем самым предполагается, что образование скрытой вуали при хранении фотографических слоев происходит в результате образования серебра у поверхности или на поверхности AgBr, в результате термического распада AgGel. Введение стабилизатора, согласно этой гипотезе, приводит к образованию AgSta взамен AgGel.

Уместно, далее, остановиться на возможном механизме депрессии светочувствительности под действием «стабилизаторов» типа фенилмеркаптотетразола и бензотриазола. Депрессия светочувствительности может быть обусловлена десорбцией оптического сенсibilизатора с поверхности эмульсионных микрокристаллов в результате адсорбции стабилизатора. Помимо этого, не исключена возможность разрушения центров светочувствительности или образующихся при экспонировании центров скрытого изображения под действием стабилизаторов указанного типа.

Понятно, что в случае сернистосеребряного центра равновесие реакции

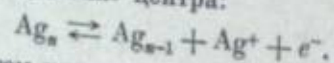


(вместо R-SH можно взять R-NH и т. п.) будет смещено влево, так как  $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} \ll \text{PP}_{\text{R-SAg}}$  ( $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 10^{-22}$  или, по другим источникам,  $10^{-30}$ , а  $\text{PP}_{\text{R-SAg}} = 10^{-13} - 10^{-16}$ ). Очевидно,  $\text{Ag}_2\text{S}$ -центры стабильны, и речь может идти о разрушении Ag-центров (или Ag-составляющей сложного по химической природе центра), идущем, возможно, с участием кислорода воздуха:



Естественно, что равновесие этой реакции будет смещено вправо. Кроме того, в реакции может принимать участие не только молекулярный кислород, но и более активный и лабильный кислород каких-то органических перекисных соединений, присутствующих или образующихся в фотографическом слое при хранении.

Возможно, что разрушение серебряных центров протекает и без участия кислорода. Очевидно, всегда имеет место некоторое равновесие при термическом «рассасывании» центра:



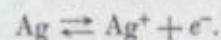
Захват электронов тем или иным веществом (в том числе кислородом или перекисным соединением) будет смещать равновесие вправо, т. е. вести к «рассасыванию» центра; в этом, кстати сказать, заключается одна

из причин так называемого «аномального» старения фотографических слоев (см. стр. 134 и след. наст. сб.). Связывание ионов  $\text{Ag}^+$  также должно смещать равновесие вправо, и здесь стабилизатор типа фенилмеркаптотетразола может сыграть свою роль:



Помимо приведенных, возможны, по-видимому, и другие процессы с участием стабилизаторов типа фенилмеркаптотетразола, ведущие к разрушению серебряных центров.

Следует подчеркнуть, что депрессирующее действие «стабилизатора» может выявиться особенно сильно на стадии экспонирования, т. е. на стадии образования скрытого изображения, когда вновь образующиеся одиночные атомы серебра особенно склонны к термическому рассасыванию:



Основываясь на вышесказанном, нетрудно сформулировать требования к истинному стабилизатору бромосеребряных и иодобромосеребряных эмульсий, не приводящему к депрессии светочувствительности и не вызывающему других нежелательных явлений. Очевидно, это соединение не должно обладать окислительными (электроноакцепторными) или восстановительными (электронодонорными) свойствами, так как иначе оно будет либо депрессировать светочувствительность, либо приводить к вуалированию слоя. Далее, оно должно образовывать с ионами  $\text{Ag}^+$  малорастворимую серебряную соль, произведение растворимости которой должно быть больше произведения растворимости AgBr; оно должно быть, однако, несколько меньше произведения растворимости AgCl. (При очень малом произведении растворимости может произойти дезактивация центров в соответствии с приведенными выше уравнениями, а при слишком большой растворимости серебряной соли она не будет образовываться, так как не будут связываться ионы  $\text{Ag}^+$ ). Последнее важное требование заключается в том, что энергия активации термического распада серебряной соли стабилизатора должна быть заметно больше энергии активации распада желатино-серебряных комплексов.

Процесс старения фотографических слоев, для торможения которого используются рассмотренные выше органические стабилизаторы, как уже было указано выше, представляет собою продолжающийся во время хранения замедленный процесс второго созревания фотографической эмульсии. Как показывают наблюдения, современные оптически-сенсibilизированные высокочувствительные негативные фотоматериалы, хорошо стабилизированные стабилизаторами типа ста-соли, тем не менее зачастую быстро теряют светочувствительность при хранении в обычных условиях. Однако это падение светочувствительности протекает не по схеме продолженного второго созревания, а по схеме так называемого аномального старения, впервые наблюдавшегося автором в 1942 г. при изучении архива ОТК одной из киноплочных фабрик и описанного впервые в 1950 г. [16]. Этот тип старения характеризуется быстрым вначале и постепенно затухающим (по скорости) падением светочувствительности, не связанным с ростом вуали (большая часть такого старения протекает вообще без роста вуали).

В результате многочисленных исследований эмульсий экспериментального и производственного выпуска автор пришел к выводу [17], что скорость падения светочувствительности при аномальном старении может быть удовлетворительно описана дифференциальным уравнением  $dS/dt = -k(S - S_0)$ , интегрирование которого дает

$$\lg(S - S_0) = \lg(S_0 - S_0) - 0.43kt$$

Здесь  $S$  — светочувствительность при продолжительности хранения  $t$ ;  $S_0$  — светочувствительность при  $t=0$ ;  $S_{\infty}$  — предел, к которому стремится светочувствительность при своем падении;  $k$  — константа скорости старения.

Согласно нашим наблюдениям [17], если за единицу времени  $t$  принять 1 месяц, величины  $k$  для различных фотослоев лежат в пределах 0.10 до 0.64. Так, например, старение одного сорта высокочувствительных панхроматических пленок с эмульсией при  $pBr=3.5$  характеризуется величиной  $k=0.10$ , а с эмульсией при  $pBr=2.5$  — величиной  $k=0.23$ . Из приведенного уравнения видно также, что скорость аномального старения с течением времени снижается в то время как при нормальном старении в результате роста вуали скорость падения светочувствительности со временем возрастает.

Как показали наши исследования [18], наиболее важными факторами оказывающими влияние на скорость аномального старения, являются величина  $pBr$  фотографической эмульсии; наличие оптического сенсibilизатора и его структура; относительные влагосодержание эмульсионного слоя и содержание желатин и галогенида серебра в эмульсии (так называемая величина  $\rho^*$ ); химический состав подложки, на которую нанесен эмульсионный слой, и некоторые другие.

С увеличением  $pBr$  эмульсии при прочих равных условиях скорость аномального старения снижается (в противоположность старению, обусловленному перерастанием центров чувствительности в центры вуалирования). Таким образом, один из способов борьбы с аномальным старением — повышение  $pBr$  эмульсий; при наличии эффективных стабилизаторов в настоящее время этот путь реален и доступен.

Большое значение имеет выбор оптического сенсibilизатора. Несомненное значение имеет величина исходной светочувствительности: чем она выше (при прочих равных условиях), тем быстрее падение светочувствительности в начальный период хранения.

Относительно влияния подложки следует отметить, что эмульсионные слои на стекле претерпевают старение значительно медленнее, чем на цинковой основе. Тип основы (триацетатная или нитрооснова) весьма существен. Применение так называемого грунта, т. е. эмульсионной прослойки между основой и рабочим эмульсионным слоем, в некоторой степени способствует сохранности фотографических свойств пленки.

Презмерное снижение  $\rho^*$ , т. е. уменьшение относительного содержания желатин в эмульсионном слое, ведет к снижению сохранности фотографических свойств слоя.

Имеют значение, несомненно, и другие эмульсионные и внеэмульсионные факторы, такие, в частности, как состав желатин, наличие в ней ионов тяжелых металлов, окислителей и восстановителей и др. Однако эти факторы обследованы еще недостаточно полно, для того чтобы можно было уверенно делать какие-то выводы.

Аномальное старение, по-видимому, является результатом протекания различных процессов, например диффузии кислотных продуктов разложения основы в эмульсионный слой, что приводит к обесцвечиванию красителя-сенсibilизатора. Далее, оно может быть вызвано перераспределением центров чувствительности между поверхностью и глубиной кристалла, а может быть связано с накоплением в эмульсионном слое при хранении каких-то продуктов, оказывающих десенсибилизирующее действие (например, продуктов частичного окисления красителя-сенсibilизатора и т. д.).

Существенное значение при аномальном старении имеет, по-видимому, термическое рассасывание серебряной составляющей центров чувствительности с освобождением электронов, закрепляющихся далее на тех

или иных центрах — электронных ловушках. В зависимости от прочности закрепления электронов на этих ловушках процесс падения светочувствительности может быть обратимым или необратимым.

Падение чувствительности при поглощении влаги слоем (слабое закрепление электронов на диполях воды) и восстановление прежнего уровня чувствительности при высушивании слоя является примером обратимого процесса. Необратимое же старение высокочувствительных слоев всегда вызывается прочным закреплением электронов и последующим химическим превращением вещества. Какие именно вещества в этом случае выполняют электроноакцепторные функции, остается неясным; возможно, что это — первичные продукты окисления красителя-сенсibilизатора, какие-то перекисные соединения и т. п.

Принимая высказанную гипотезу в общем виде и даже не уточняя, какие именно реакции ведут к необратимому поглощению электрона, можно понять одну закономерность, отмеченную выше. Термическому рассасыванию, очевидно, могут подвергаться Ag-центры (или Ag-составляющая комплексного центра), но не  $Ag_2S$ -центры. В связи с этим можно полагать, что предел  $S_{\infty}$ , к которому стремится светочувствительность  $S$  при своем падении, соответствует такому состоянию, когда Ag-центры уже разрушены и на эмульсионном кристалле остались лишь стабильные  $Ag_2S$ -центры.

Естественно, что высказанная гипотеза может быть отнесена не только к дезактивации и разрушению центров чувствительности, но с еще большим правом также к захвату электронов, образующихся при термическом рассасывании фотолитического серебра. Возможно это при условии, что в эмульсионном слое при хранении накапливаются вещества, которые могут выполнять функции электронных ловушек (например, первичные продукты окисления сенсibilизатора, перекисные соединения).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] B. Carroll, D. Hubbard, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1931, 7, 219.
- [2] B. Carroll, D. Hubbard, E. Kretschman, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1934, 12, 223.
- [3] К. В. Чибисов, А. В. Побединская, С. А. Пулина, Тр. НИКФИ, 1935, 3, 108.
- [4] К. В. Чибисов, Теория синтеза фотографических эмульсий. В кн.: П. В. Колотов. Технологии фотокиноплёнки, т. 2. Изд. «Искусство», М.—Л., 1937.
- [5] P. Wulff, B. Wendt, DRP 445753.
- [6] O. Matthias, B. Wendt, DRP 473000.
- [7] S. Sheppard, H. Hudson, Photogr. J., 1927, 67, 359; Photogr. Korr., 1927, 63, 274.
- [8] Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина, Усп. научн. fotogr., 1957, 5, 75, 81.
- [9] В. А. Павлова, Г. П. Фаерман, Усп. научн. fotogr., 1957, 5, 95.
- [10] В. А. Павлова, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1958, 3, 101.
- [11] E. I. Birg, Z. wiss. Phot., 1953, 48, 103.
- [12] E. I. Birg, Z. wiss. Phot., 1954, 49, 1, 261; 1955, 50, 107, 124.
- [13] Г. П. Фаерман, А. П. Плетнев, Усп. научн. fotogr., 1957, 5, 114.
- [14] В. И. Шеберстов, М. С. Бородкина, В. П. Донатова, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1960, 5, 331.
- [15] В. И. Шеберстов, Усп. научн. fotogr., 1960, 7, 25.
- [16] В. И. Шеберстов, ДАН СССР, 1950, 73, 1231.
- [17] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1959, 4, 100.
- [18] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1960, 5, 10.

И. В. МАКАРОВ, А. К. ПОБЕДИНСКАЯ

СИНТЕЗ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ  
С ВЫСОКИМ ЗНАЧЕНИЕМ  $pH$   
С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СТАБИЛЬНОСТИ

Одним из факторов, оказывающих значительное влияние на сохранение светочувствительных материалов, является  $pH$  эмульсии: эмульсии с низким значением  $pH$  сохраняются хуже, чем с высоким. Особенно это относится к эмульсиям, осажденным в инфракрасной части спектра. С целью увеличения срока хранения светочувствительных слоев их изготавливают с высоким значением  $pH$ . Достигается это промывкой готовой эмульсии водой и введением в нее растворимой соли серебра.

В последние время было предложено получать эмульсии с высоким значением  $pH$  еще до ее химического созревания, проводя последние уже при высоком значении  $pH$ . Постановленные опыты показали, что такая технология возможна лишь при соблюдении некоторых особых условий. Нам исследовано влияние тиосульфата, сульфит- и роданид-ионов в процессе химического созревания эмульсии с высоким значением  $pH$ .

В связи с тем, что в желатине всегда находится некоторое количество тиосульфата, для установления его влияния на светочувствительность мы проводили опыты при почти полном отсутствии желатина. После нулевого созревания с 1%-й спиртовой обработанной желатиной эмульсия осаждалась сульфатом натрия, полученный осадок промывали водой дважды, а затем диспергировали в воде, содержащей  $KBr$  в количестве, необходимом для получения суспензии с  $pH=10$ . Второе созревание проводили при  $55^\circ C$  с различными количествами тиосульфата натрия без введения желатина. В ходе созревания отбирали пробы и после осаждения их (1:1) с 16%-й сухой желатиной наносили на подложку.

Нам видно из таблицы, в которой для сравнения приведены также свойства эмульсии, содержащей с сухой желатиной, без тиосульфата натрия. Извлечь эмульсию с таким же значением  $S_{max}^{opt}$ , как при созревании с тиосульфатом. Наибольшее значение светочувствительности достигается при созревании с 0,6 мг тиосульфата на 1 г суспензии; дальнейшее увеличение содержания тиосульфата по сравнению с этим значением приводит к снижению максимального значения  $S_{max}^{opt}$ . Указанное оптимальное количество тиосульфата даже меньше того, которое имеет быть в эмульсии, созревающей на сухой желатине.

Таким образом, тиосульфат натрия является не только ускорителем созревания, но и ингибитором, позволяющим существенно ускорить осаждение  $AgBr$ . Такой результат возможен, если только происходит реакция между тиосульфатом и галогенидом серебра. Следовательно, их кон-

Количество тиосульфата в эмульсии, мг/л	Время второго созревания, мин.	$S_{max}^{opt}$	$\tau$	$D_0$	Количество тиосульфата в эмульсии, мг/л	Время второго созревания, мин.	$S_{max}^{opt}$	$\tau$	$D_0$
0	0	—	0,18	0,07	0,6	0	—	0,18	0,05
	60	0,25	0,24	0,09		20	3	0,38	0,05
	180	0,75	0,30	0,17		30	65	0,77	0,08
	240	0,75	0,30	0,17		40	240	1,05	0,10
	300	0,75	0,33	0,20		50	450	1,38	0,25
	360	0,75	0,29	0,25		60	400	1,39	0,53
	420	0,80	0,32	0,30		75	240	1,00	0,84
	540	0,80	0,31	0,35		90	—	—	1,40
0,005	0	—	0,14	0,08	2,0	0	—	0,16	0,07
	60	0,30	0,23	0,08		10	8	0,43	0,08
	180	6,5	0,42	0,20		15	62	0,78	0,09
	240	10,0	0,40	0,25		20	300	1,48	0,12
	300	24,0	0,55	0,35		25	340	1,44	0,15
	360	24,0	0,59	0,75		30	350	1,25	0,23
	420	19,0	0,49	0,85		40	230	1,30	0,80
0,2	0	—	0,16	0,08	Известная желатина	0	—	0,31	0,07
	60	5	0,38	0,08		60	110	0,88	0,07
	75	18	0,55	0,08		90	300	1,25	0,15
	90	38	0,60	0,13		120	330	1,28	0,25
	105	115	0,77	0,18		150	270	1,31	0,65
	120	165	0,94	0,38		180	—	—	0,95
	135	160	0,98	0,60		210	—	—	1,21
	150	115	0,85	0,95		240	—	—	1,45

центрация также должна оказывать влияние на скорость созревания и величину светочувствительности.

Дальнейшие опыты по созреванию эмульсий с тиосульфатом поэтому были проведены при различных значениях  $pH$ , которые создавались све-

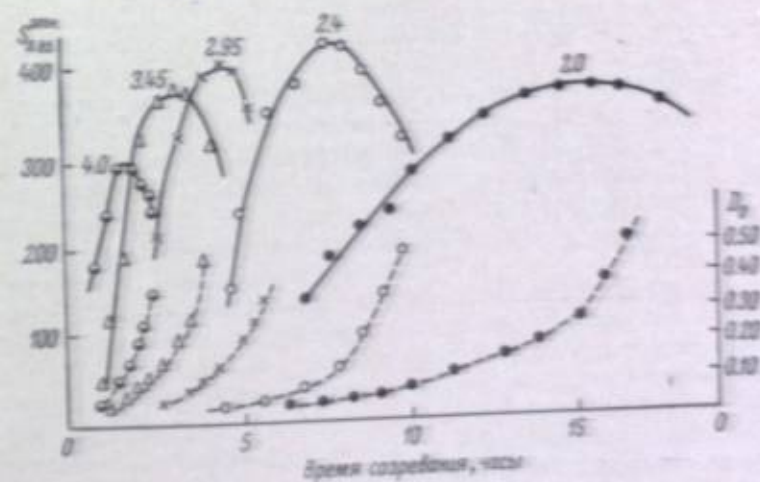


Рис. 1. Изменение светочувствительности (—) и плотности куаля (---) во втором созревании эмульсии ( $t=44^\circ C$ ) с различными значениями  $pH$  (указаны на кривых).

деннем в эмульсию  $KBr$  или  $AgNO_3$ . Первое созревание проводилось, как раньше, с 1%-й желатиной. После окончания созревания эмульсию

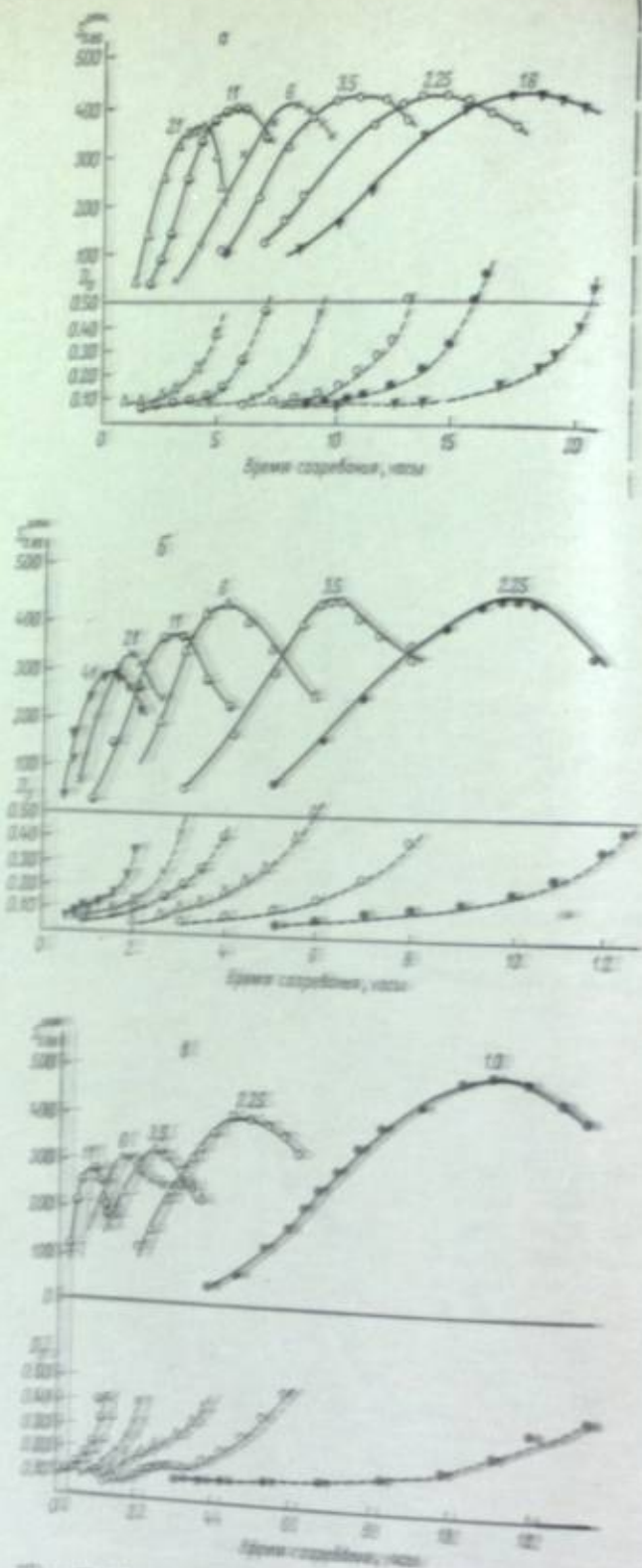


Рис. 2. Изменение светочувствительности (+) и плотности вуали (—) во втором созревании эмульсии при различных содержаниях тиосульфата натрия (в мг/л) (указано на кривых).

центрифугировали (без добавления желатин), полученный осадок промыли на роторе водой, а затем диспергировали в воде. Второе созревание проводилось с 7%-й желатиной. Последняя была выбрана с малым содержанием тиосульфата и солей сернистой кислоты — соответственно 1.25 мг и 4.4 мг (в расчете на  $\text{SO}_2$ ) в 100 г желатин. При созревании на этой желатине эмульсия содержала в 1 л около 1 мг тиосульфата.\*

На рис. 1 показано изменение светочувствительности и плотности вуали, если второе созревание эмульсии проводили с 7%-й желатиной, но с введением в начале созревания 5 мг тиосульфата на 1 л суспензии. Как можно видеть, наиболее высокие значения  $S_{0.95}^{\text{отн}}$  достигаются в интервале значений  $pBr$  эмульсии 2.4—2.95; изменение  $pBr$  в любую сторону от этих значений приводит к понижению светочувствительности.

Однако эмульсию, имеющую не менее высокую светочувствительность, можно получить и с иными значениями  $pBr$ , если изменить количество вводи-

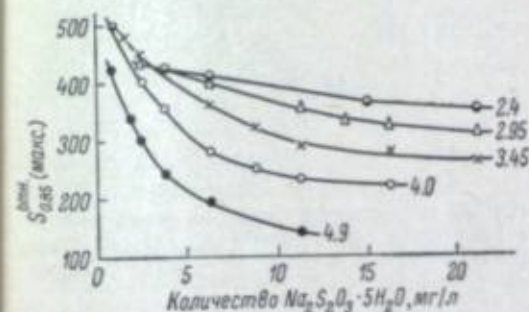


Рис. 3. Зависимость максимальной светочувствительности эмульсии во втором созревании от количества тиосульфата натрия при различных значениях  $pBr$  (указаны на кривых).

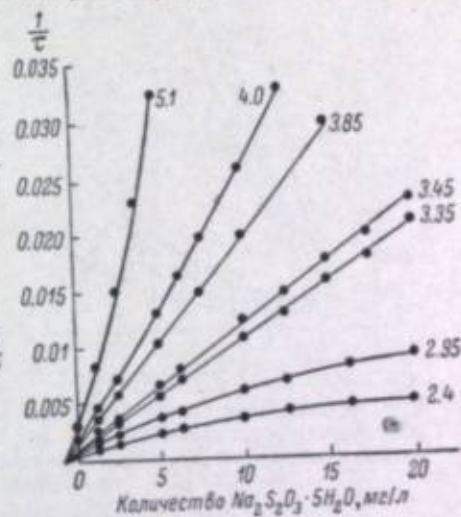


Рис. 4. Зависимость скорости второго созревания эмульсии от количества тиосульфата при различных значениях  $pBr$  (указаны на кривых).

мого тиосульфата (рис. 2). В частности, удается получить такую эмульсию даже с  $pBr=4$ .

Увеличение содержания тиосульфата в эмульсии приводит к уменьшению максимального значения светочувствительности, причем в большей степени при высоких значениях  $pBr$  (рис. 3). Для достижения высоких значений  $S^{\text{max}}$  необходимо с уменьшением в эмульсии концентрации ионов брома также уменьшить концентрацию тиосульфат-иона. При  $pBr=4.9$  даже небольшое количество тиосульфата, содержащееся в примененной нами желатине, является чрезмерным.

Уменьшение максимальной величины светочувствительности с увеличением количества тиосульфата не может быть объяснено превращением центров чувствительности в центры вуали; более того, при большом количестве тиосульфата рассматриваемая величина достигается даже при меньшем значении  $D_0$ , чем в случае меньших количеств тиосульфата. Это не связано также и с изменением величины  $\gamma$  эмульсии, так как с увеличением содержания тиосульфата  $\gamma$  остается без изменения или незначительно увеличивается. Уменьшение максимальной величины светочувствительности с увеличением содержания тиосульфата поэтому может быть объяс-

\* Попутно укажем, что желатина, выпускаемая Казанским желатиновым заводом под названием «медленная», содержит около 3 мг «средняя» — 8 мг и «быстрая» — 18 мг тиосульфата ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) на 100 г желатин. Обычно эти желатины содержат 20 мг солей сернистой кислоты (в расчете на  $\text{SO}_2$ ).

нено только образованием большого числа центров чувствительности вследствие этого — конкуренцией между ними за захват электронов.

Влияние тиосульфата на скорость созревания исследовалась Бекунным [1]. Им было найдено, что скорость созревания линейно возрастает

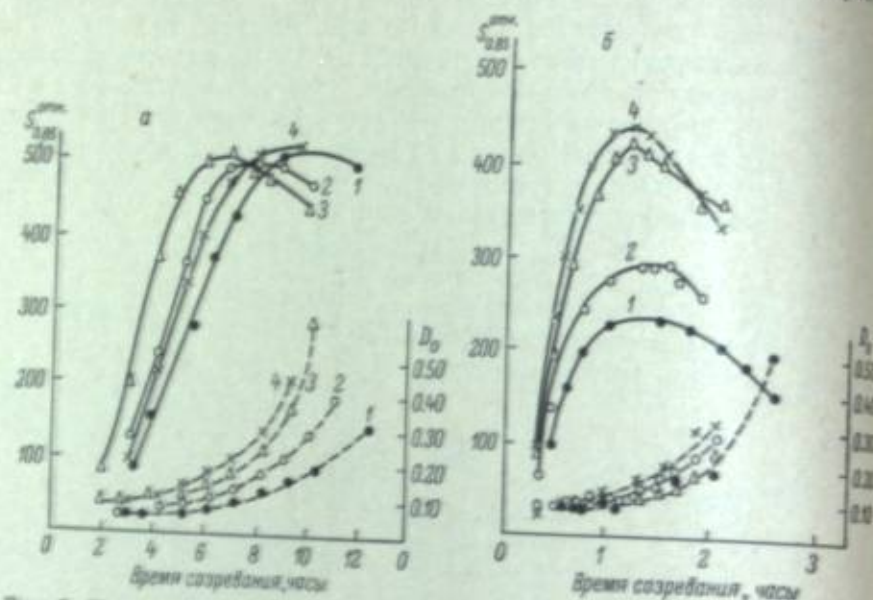


Рис. 5. Изменение светочувствительности (—) и плотности визули (---) во втором созревании эмульсии ( $pVg=3.8$ ) с различным содержанием (в г/л) сульфита натрия, введенным в начале созревания (1 — 0.0; 2 — 0.12%; 3 — 0.11) и перед поливом (4 — 0.11).  
а — без тиосульфата; б — с тиосульфатом (5 мг/л).

с увеличением количества тиосульфата. Наши опыты показали, что линейная зависимость существует лишь при созревании эмульсии со значениями  $pVg \approx 3.5$  (рис. 4). Скорость созревания определялась нами как величина, обратная времени созревания, за которое достигается макси-

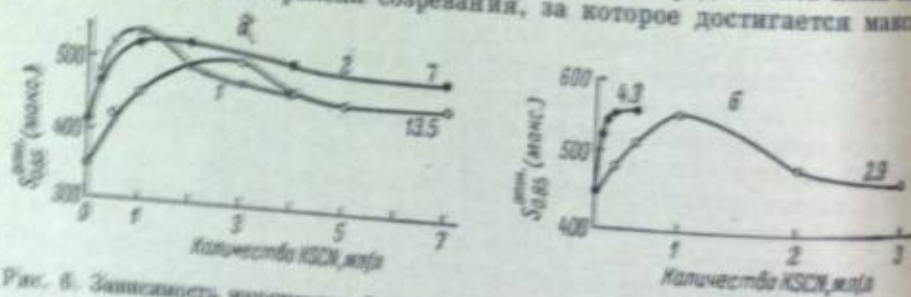


Рис. 6. Зависимость максимальной светочувствительности эмульсии во втором созревании от содержания роданида калия.  
а — при постоянном количестве тиосульфата (5 мг/л, указано на кривых); б — при различных значениях  $pVg$  (указаны на кривых).

мальное значение  $S$ . Кривые зависимости скорости созревания от количества тиосульфата лучше всего аппроксимируются степенной функцией:  $1/\tau = k[S]^\lambda P$ , где  $\tau$  — время созревания до  $S^{max}$ ;  $k$  — коэффициент, зависящий от температуры созревания и  $pVg$ ;  $\lambda$  — возрастает монотонно с увеличением  $pVg$ , проходя через значение  $\lambda=1$  при  $pVg \approx 3.5$ .  
Во время созревания в эмульсии присутствуют также соли сернистой кислоты. Келли [2] нашел, что сульфит натрия при созревании эмульсии

с инертной желатиной в присутствии большого количества тиосульфата повышает светочувствительность. Увеличение  $S$  сульфитом даже при его введении в эмульсию непосредственно перед поливом наблюдалось также Бекунным [3]. В связи с этим мы провели опыты по исследованию действия сульфита при различных количествах тиосульфата. Созревание проводилось на той же желатине, что и в описанных выше опытах, при различных значениях  $pVg$ .

Наши опыты подтвердили возможность повышения  $S$  сульфитом при созревании эмульсий, содержащих большое количество тиосульфата. Однако это же может иметь место и при относительно малых количествах тиосульфата, если созревание проводить при высоких значениях  $pVg$ .

Из рис. 5 видно, что сульфит повышает величину  $S_{0.15}^{opt}$  лишь в случае понижения ее тиосульфатом. Только в этом случае наблюдается также независимость действия сульфита от того, вводится ли он перед началом созревания или непосредственно перед поливом. При введении сульфита в эмульсию с малым количеством тиосульфата светочувствительность не повышается, но скорость созревания увеличивается.

Влияние роданид-иона изучалось путем введения его 10%-го раствора в начале созревания эмульсии. Как можно видеть из рис. 6, а, умеренные количества роданида несколько повышают величину максимальной светочувствительности, причем с увеличением содержания тиосульфата в эмульсии необходимо вводить и большее количество роданида. Видно также (рис. 6, б), что повышение величины максимальной светочувствительности при  $pVg=4.3$  достигается при значительно меньшем количестве роданида, чем в случае  $pVg=2.9$ . Из рис. 7, где показано влияние роданида на скорость созревания при различных количествах тиосульфата, видно, что роданид увеличивает скорость созревания, причем в тем большей степени, чем больше количество тиосульфата в эмульсии; скорость созревания с увеличением количества введенного роданида изменяется немонотонно; при увеличении количества тиосульфата в эмульсии количество роданида, соответствующее максимальной скорости, увеличивается.

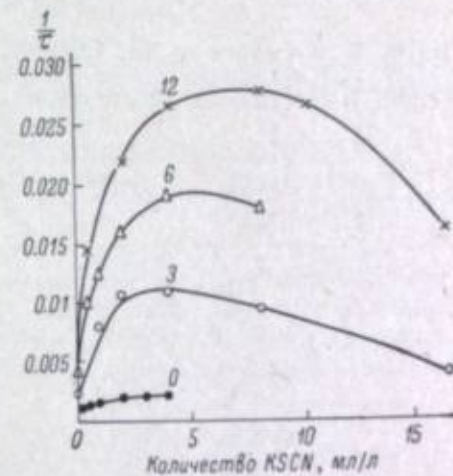


Рис. 7. Зависимость скорости второго созревания эмульсии от содержания роданида калия и тиосульфата натрия (в мг/л, указано на кривых).

## Выводы

1. С целью установления условий получения высокостабильных эмульсий с высокими значениями  $pVg$  исследовано влияние тиосульфата, сульфита и роданида на ход второго созревания.
2. Показано влияние тиосульфата на светочувствительность фотографической эмульсии: с увеличением концентрации тиосульфата в эмульсии ее максимальная светочувствительность при созревании сначала возрастает, а затем убывает. При увеличении  $pVg$  эмульсии для получения высокой максимальной светочувствительности необходимо уменьшать концентрацию тиосульфата.



3. При проведении второго созревания с увеличенным количеством тиосульфата введение в эмульсию сульфита как в начале созревания, так и перед поливом приводит к повышению светочувствительности. При созревании с оптимальным количеством тиосульфата сульфит лишь увеличивает скорость созревания.

4. Роданид калия может повышать светочувствительность эмульсии. По мере увеличения рВг для этой цели необходимо все меньшее количество роданида.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. А. Бекунов, Тр. НИКФИ, вып. 35, 1960, 4.
- [2] W. J. Kelly, J. Photogr. Sci., 1958, 6, 16.
- [3] В. А. Бекунов, Ж научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 20.

К. С. ЛЯЛИКОВ, Н. Н. ЯРОСЛАВСКАЯ, Л. П. ГОВОРКОВ

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ БЕЗАММИАЧНЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Данная работа\* предпринята в связи с разработкой нового сорта особовысокодисперсной фотоэмульсии, позволяющей получать эмульсионные слои с разрешающей способностью более  $1000 \text{ мм}^{-1}$ . В настоящее время такие слои приобретают все большее значение в новых областях радиоэлектроники, а также для длительного хранения микрофильмованной информации.

Разработанная нами особовысокодисперсная эмульсия ЭВР-1000 [1] представляет собой AgBr(I)-эмульсию с содержанием иодида  $\sim 0.6$  мол.%. Характеристики ее таковы: весовая концентрация по серебру 56%; желатины — 5%; средний диаметр ( $d$ ) эмульсионных микрокристаллов  $0.027-0.035$  мк при дисперсии  $\sigma=0.01$  мк и коэффициенте вариации  $\leq 30\%$  (рис. 1).

Для получения большей однородности микрокристаллов по размерам кристаллизацию проводили в соответствии с рекомендациями работы [2] при небольшом избытке ионов  $\text{Ag}^+$ ; в нашем случае он составлял  $\sim 3.4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, причем измеренное AgBr-электродом значение рВг было  $7.2-7.5$  при рН эмульсии равном 5.6. Поскольку физическое созревание эмульсии не проводится, а кристаллизация идет в отсутствие растворителя AgBr, роста микрокристаллов во время эмульсификации не происходит. Наблюдаемое же различие в размерах микрокристаллов обусловлено, по-видимому, чисто статистическими причинами. Однако нельзя исключить и того факта, что в самом начале кристаллизации происходит слипание образующихся частиц, создающее определенную неоднородность.

Вследствие высокоразвитой поверхности и малого размера микрокристаллов особовысокодисперсных эмульсий их стабилизация имеет некоторые особенности по сравнению со стабилизацией обычных эмульсий. В частности, при разработке режима стабилизации таких эмульсий сле-

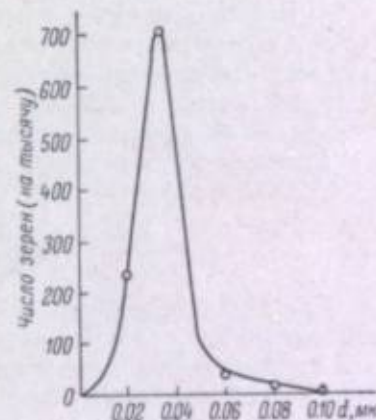


Рис. 1. Кривая распределения микрокристаллов эмульсии ЭВР-1000 по размерам.

\* В экспериментах, относящихся к исследованию влияния антиоксидантов, принимала участие дипломантка ЛИКИ Л. М. Близнюк.

дует учитывать не только степень сохраняемости сенситометрических показателей, но и возможное изменение дисперсности твердой фазы в процессе хранения, так как уже небольшие концентрации ионов способны вызвать в таких эмульсиях перекристаллизацию и увеличение размера микрокристаллов, что совершенно недопустимо с точки зрения сохранения разрешающей способности. Поэтому нами было специально изучено влияние на стабильность особовискозодисперсной эмульсии таких факторов, как концентрация ионов  $\text{Br}^-$  и ста-соли и присутствие некоторых антиоксидантов (широнатехина,  $\alpha$ -нафтола).

Для исследования стабильности эмульсий в данной работе проводили ускоренное старение в термостате при  $50^\circ\text{C}$  и относительной влажности 53%. Определялось изменение светочувствительности (коэффициента контрастности  $\gamma$ ) и плотности вуали ( $D_{0.1}$ ), измеренные в соответствии с ГОСТ 2817-50, при хранении. Эмульсионные слои высушивались в течение 5 мин. в вакууме  $D-19$  при  $t = 20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Дисперсионный анализ проводили статистической обработкой результатов измерения размеров эмульсионных микрокристаллов. Методом фотографирования однослойных пленочек выполняли на электронном микроскопе ЭМ-5 при увеличении  $91\times$ , окончательное увеличение на печатках с полученным снимком составляло  $91\times$ . По результатам измерения строили кривые распределения по размерам, где по оси абсцисс откладывали средний диаметр для каждого размерного класса микрокристаллов, а по оси ординат — число микрокристаллов данного класса на единицу измеренных. Средние классы отсчитывали на  $0.194 \mu\text{m}$ . По кривой определялись значения  $\bar{d}$  и  $\sigma$ . На-на большой разнице в размерах микрокристаллов созревшей и несозревшей эмульсий (показано на рисунке, о чем речь пойдет дальше) электронным микроскопическим исследованием пришлось в случае созревшей эмульсии доводить исследование до оптического микроскопа при окончательном увеличении отпечатков с микроснимков Э-91F.

#### Методика исследования

При выборе концентрации ионов  $\text{Br}^-$  для стабилизации особовискозодисперсной эмульсии мы исходили из двух основных фактов. Во-первых, для предотвращения лобной эмульсии от вуалирования при хранении необходима концентрация брома не менее  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л ( $p\text{Br} = 3.3$ ). Во-вторых, чтобы предотвратить рост микрокристаллов в эмульсии концентрация ионов  $\text{Br}^-$  должна соответствовать минимальной скорости перекристаллизации  $\lambda$ , следовательно, должна быть близка к той, которой соответствует минимальная растворимость  $A_{\text{Br}}^{\text{Br}}$ . В литературе растворимость  $A_{\text{Br}}^{\text{Br}}$  в  $\text{KBr}$  при  $50^\circ\text{C}$  для концентрации  $\text{KBr} < 0.05$  моль/л соответствует интервалу концентраций брома  $1.25 \cdot 10^{-4} - 1.25 \cdot 10^{-3}$  моль/л [4]. Исходя из этого, нами были исследованы концентрации брома в эмульсии, соответствующие значения  $p\text{Br}$  от 7.2 до 3.3.

После снятия эмульсии приготавливали пленочки и делили на 6 частей по 5 мл в каждую из них  $\text{KBr}$ , а 6-я служила контролем. Выводили  $\text{KBr}$  в концентрации  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10 \cdot 10^{-4}$ ,  $15 \cdot 10^{-4}$ ,  $22 \cdot 10^{-4}$  и  $44 \cdot 10^{-4}$  моль/л осуществляли при интенсивном перемешивании и температуре  $36 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . После 15-минутного выстояния отбирали пробы для дисперсионного анализа и исследования фотографических свойств. Затем эмульсии помещали в термостат и подвергали созреванию при  $50^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Пробу отбирали каждый час.

Как можно видеть на рис. 2, кривые  $p\text{Br}$  в случае созревшей эмульсии имеют. Так, если  $S$  и  $\gamma$  сразу после введения брома в эмуль-

меняются незначительно, то после созревания эмульсии в течение одного часа уже при  $p\text{Br} = 6.4$   $S$  начинает быстро расти, а  $\gamma$  падать; при  $p\text{Br} = 3.3$  эта тенденция делается еще более отчетливой, и  $\gamma$  понижается до 0.8, а  $S$  увеличивается в 10 раз. Хотя эти изменения могут быть результатом как химического, так и физического созревания, по нашему мнению (которое дальше будет обосновано), основную роль здесь играет рост микрокристаллов; последний в данном случае весьма значителен (табл. 1).

Таблица 1

Значения  $\bar{d}$  до и после трехчасового созревания, а также доля ( $N_{\text{кр}}$ ) крупных микрокристаллов (из 1000) при разных значениях  $p\text{Br}$

$C_{\text{KBr}}$ , моль/л	$p\text{Br}$	Средний диаметр микрокристаллов, мк				$N_{\text{кр}}$
		без созревания		3 ч. созревания		
		мелкие кристаллы	крупные кристаллы	мелкие кристаллы	крупные кристаллы	
0	7.5	0.014	Нет	0.017	Нет	—
$5 \cdot 10^{-4}$	7.2	0.016	Нет	0.024	Нет	—
$10 \cdot 10^{-4}$	6.9	—	—	0.023	Нет	—
$15 \cdot 10^{-4}$	6.4	0.028	Нет	0.025	0.21	11
$22 \cdot 10^{-4}$	5.3	0.030	Нет	0.028	0.35	10
$44 \cdot 10^{-4}$	3.3	0.032	Нет	0.033	0.54	17

Сопоставление результатов сенситометрических испытаний и данных дисперсионного анализа подтверждает наше предположение о преобладающей роли физического, а не химического созревания в наблюдаемом изменении сенситометрических показателей. Так, если после введения ионов  $\text{Br}^-$  эмульсия не подвергается созреванию, а только перемешивается 15 мин. при  $40^\circ\text{C}$ ,  $\bar{d}$  изменяется незначительно. Следует отметить, что наибольшее изменение  $\bar{d}$  (в 2 раза) наблюдается сразу после того, как концентрация брома становится избыточной ( $p\text{Br} = 6.4$ ). При дальнейшем увеличении концентрации брома в эмульсии  $\bar{d}$  почти не изменяется, т. е. перекристаллизации практически не происходит. Если же эмульсия созревает в течение 3 час., то перекристаллизация становится заметной уже при ничтожных избытках брома.

В эмульсиях с  $p\text{Br} = 6.4$  наблюдается значительное число столь крупных микрокристаллов, что их  $\bar{d}$  на целый порядок отличается от  $\bar{d}$  остальной массы кристаллов. Эмульсии, получаемые в этих условиях созревания, являются типичными бидисперсными системами, которые удобно характеризовать двумя значениями  $\bar{d}$  для двух групп микрокристаллов. Физическое созревание в таких эмульсиях также протекает как в типичных бидисперсных системах: максимальные размеры мелких кристаллов не изменяются, но уменьшается их число, тогда как крупные кристаллы про-

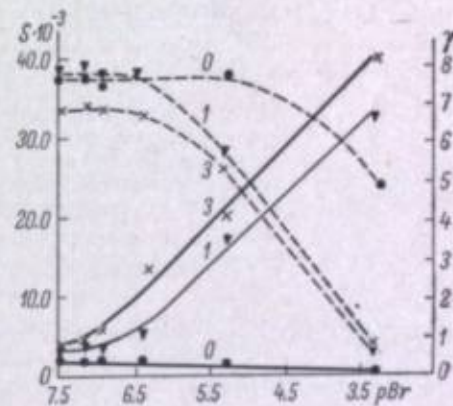


Рис. 2. Зависимость светочувствительности (—) и коэффициента контрастности (---) от концентрации ионов  $\text{Br}^-$  при различном времени созревания эмульсии ЭВР-1000 (цифры на кривых — время созревания в часах).

должны расти. Таким образом, даже присутствие ничтожных количеств бромидов в эмульсии при ее созревании вызывает процесс перекристаллизации и, следовательно, укрупнение микрокристаллов.

О степени стабилизации эмульсии ионной  $Be^-$  мы судили по изменению величин  $S$  и  $D_0$  (рис. 3) в ходе старения. Процесс старения оказался весьма различным для разных концентраций бромидов. Если при  $pBr = 5.8$  уже за 10 час. пребывания эмульсии в термостате возникает ионная вуаль, то эмульсия с  $pBr = 3.8$  выдерживает термостатное хранение в течение 200 час.: вуаль не возникает.

Таким образом, из проведенных исследований вытекает невозможность введения в высокодисперсные эмульсии таких количеств бромидов,

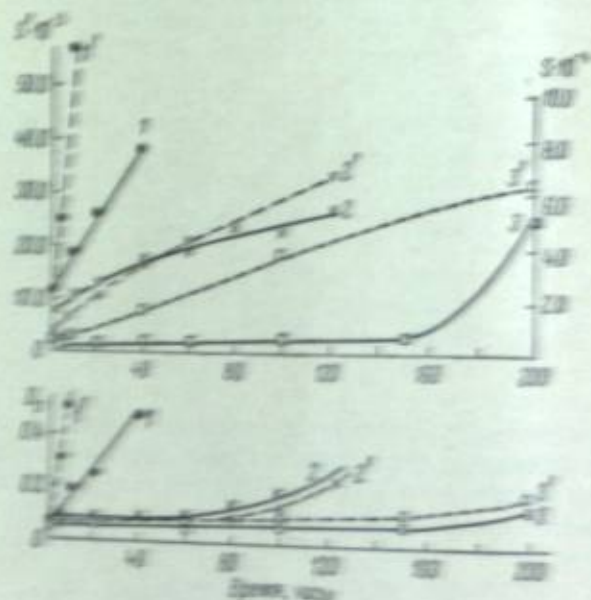


Рис. 3. Кинетика старения неустойчивой (номер кривых без штрихов) и устойчивой (номер кривых со штрихами) эмульсий ЭВР-1000 при различных концентрациях ионов  $Be^-$ .

Значения  $pBr$ : 1, 1' — 3.8; 2, 2' — 4.8; 3, 3' — 5.8. Две кривые в начале для неустойчивой эмульсии; кривые — для устойчивой эмульсии.

которые не создают достаточную стабильность. Чтобы подобрать условия стабилизации, при которых будет полностью предотвращена перекристаллизация, следует, вероятно, частично заменить бромид как классическим стабилизатором, не влияющим на растворимость  $Be^-$ . В качестве такого стабилизатора мы попробовали 5-метил-7-окси-1,3,4-тетрагидропиридин (ста-соль).

Подробнее исследование влияния ста-соли на процесс остывания и созревания эмульсий убедительно показало, что как в аммиачных так и в соевых и в безаммиачных эмульсиях введение ста-соли тормозит перекристаллизацию, а большие ее количества ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) совершенно прекращают этот процесс [5]. Поэтому мы ограничили исследование только влиянием ста-соли на стабильность готовых эмульсий при хранении. Поскольку  $S$  неустойчивых эмульсий очень мала, а введение ста-соли вызывает дальнейшее снижение этой величины наши исследования по необходимости проводились только на микрокристаллически стабилизированных слоях. Ста-соль вводили в эмульсии при двух различных концентрациях бромидов (соответствующие

значения  $pBr$  были 5.8 и 4.4). Концентрацию ста-соли варьировали в пределах от  $0.87 \cdot 10^{-3}$  до  $6.96 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Результаты, приведенные на рис. 4, показывают, что стабилизирующее действие ста-соли существенно зависит от концентрации бромидов в эмульсии: чем выше последняя, тем меньшую концентрацию ста-соли следует

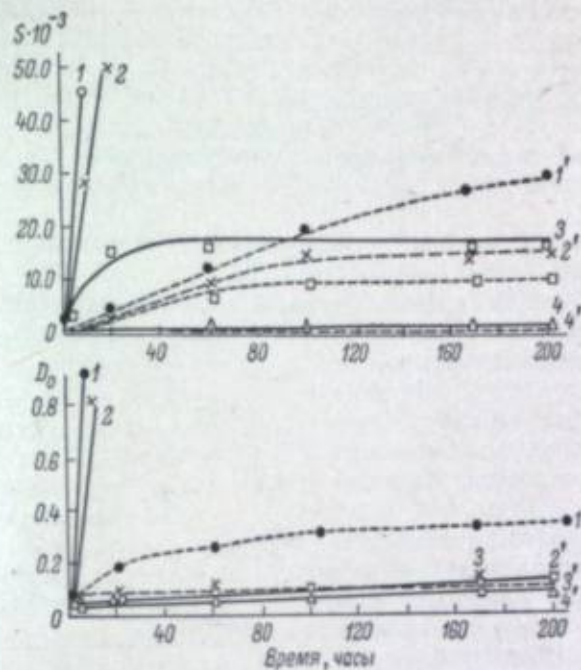


Рис. 4. Кинетика старения эмульсии ЭВР-1000 при различных концентрациях ста-соли и значениях  $pBr$  5.8 (—) и 4.4 (---).

Концентрация ста-соли (моль/л): 1, 1' —  $0.87 \cdot 10^{-3}$ ; 2, 2' —  $1.74 \cdot 10^{-3}$ ; 3, 3' —  $2.61 \cdot 10^{-3}$ ; 4, 4' —  $6.96 \cdot 10^{-3}$ .

вводить для получения заданной степени стабилизации эмульсии. Лучшие результаты для нашего случая были получены при концентрации ста-соли  $2.61 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $pBr = 5.8$ ; меньшие количества ста-соли недостаточно стабилизировали эмульсию, а большие подавляли ее чувствительность.

Для окончательного выбора оптимальной концентрации стабилизатора был проведен дисперсионный анализ эмульсий с трехчасовым созреванием и без него при постоянной концентрации

Таблица 2

Значения  $\bar{d}$  до и после трехчасового созревания при различных значениях  $pBr$  и постоянной ( $2.61 \cdot 10^{-3}$  моль/л) концентрации ста-соли

$C_{KBr}$ , моль/л	$pBr$ (после введения бромидов)	$pBr$ (после введения ста-соли)	Средний диаметр микрокристаллов, мк	
			без созревания	3 ч. созревания
0	7.5	7.5	0.020	0.019
0	7.5	6.7	0.019	0.020
$20 \cdot 10^{-4}$	5.4	3.8	0.028	0.027
$40 \cdot 10^{-4}$	3.3	3.0	0.027	0.026

Таблица 3

Результаты дисперсионного анализа эмульсии с готовых пластинок после хранения их в термостате при 50°С и относительной влажности 53% в течение 100 час.

Стадия зрелости пробы	$\lambda$ , мк	$\sigma$ , мк	Коэффициент вариации (%)
До введения добавок . . . . .	0.036	0.011	28
Сенсибилизация и введение добавок . . . . .	0.035	0.010	29
После 100-часового старения . . . . .	0.036	0.011	30

ста-соли ( $2.61 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и переменной концентрации бромида (в интервал значений  $pBr$  6.7—3.0) (табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что даже в наиболее жестких условиях при  $pBr=3.8$  и трехчасовом созревании, ста-соль полностью прекращает процесс перекристаллизации. Увеличение же среднего диаметра в 1.5 раза вызывается присутствием ионов  $Br^-$ , как это показали предшествующие опыты. Из этого следует, между прочим, что порядок введения добавок в эмульсию играет существенную роль.

Сопоставление данных о стабильности и дисперсности твердой фазы эмульсии, приведенных выше, с результатами сенситометрического испытания эмульсий (для краткости мы их здесь не

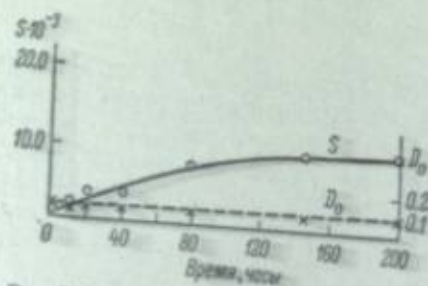


Рис. 5. Кинетика старения сенсибилизированной эмульсии ЭВР-1000 с оптимальными концентрациями стабилизаторов (моль/л): ста-соль —  $2.61 \cdot 10^{-3}$ ;  $KBr$  —  $20 \cdot 10^{-4}$ .

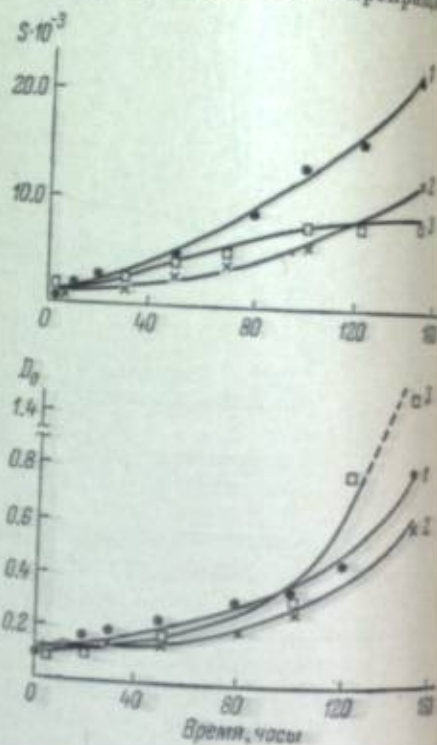


Рис. 6. Влияние антиоксидантов на старение оптически-сенсибилизированной эмульсии ЭВР-1000.

1 — пирокатехин (4 мл/л 1%-го раствора);  
2 — α-нафтол (2 мл/л 0.5%-го раствора);  
3 — пирокатехин (4 мл/л 1%-го раствора) + α-нафтол (2 мл/л 0.5%-го раствора).

приводим) позволили выбрать оптимальные концентрации: бромида —  $20 \cdot 10^{-4}$  моль/л (20 мл/л 0.1 н. раствора  $KBr$ ) и ста-соли —  $2.61 \cdot 10^{-3}$  моль/л (30 мл/л 1%-го раствора). При этом окончательное значение  $pBr$  эмульсии должно находиться в пределах 4.0—3.8.

Как видно из приведенных на рис. 5 и в табл. 3 данных, выбранные нами концентрации бромида и ста-соли действительно придают эмульсии достаточно хорошую стабильность без сколько-нибудь существенного увеличения размеров эмульсионных кристаллов.

Существует мнение, что для придания хорошей стабильности панхроматическим эмульсиям в них следует вводить антиоксиданты. Поэтому нами было исследовано влияние на стабильность двух широко применяемых в промышленности антиоксидантов — пирокатехина и α-нафтола. Действие этих антиоксидантов было изучено на эмульсии, сенсибилизированной, как и в предшествующих опытах, панхроматическим красителем. Пирокатехин вводился в виде 1%-го раствора в количествах 4, 6 или 8 мл/л, α-нафтол — в виде 0.5%-го раствора в количествах 2, 4 или 6 мл/л; кроме того, было испробовано введение смеси этих двух растворов, состоявшей из 4 мл/л пирокатехина и 2 мл/л α-нафтола (рис. 6).

Результаты всех без исключения опытов показали, что введение антиоксидантов в эмульсию резко ухудшает ее сохраняемость.

## Выводы

1. При стабилизации особовысокодисперсных эмульсий большое значение имеет не только сохранение сенситометрических показателей таких эмульсий, но и сохранение размеров их эмульсионных микрокристаллов, т. е. предотвращение перекристаллизации.

2. В отсутствие ста-соли самые незначительные избытки бромида, соответствующие значению  $pBr$  6.4, приводят к перекристаллизации особовысокодисперсной эмульсии и появлению бидисперсности в случае выдерживания ее при 50°С.

3. Сразу после начала перекристаллизации и появления бидисперсности эмульсии наблюдается резкое изменение ее фотографических свойств (падение коэффициента контрастности и повышение светочувствительности), являющееся следствием перекристаллизации.

4. Ста-соль в количестве 30 мл/л 1%-го раствора ( $2.61 \cdot 10^{-3}$  моль/л) полностью останавливает процесс перекристаллизации в исследованных особовысокодисперсных эмульсиях, даже если они содержат значительные количества бромида.

5. Наилучшее сохранение фотографических свойств как для сенсибилизированных, так и для несенсибилизированных эмульсий исследованного типа достигается при концентрации бромида  $20 \cdot 10^{-4}$  моль/л (20 мл/л 0.1 н. раствора  $KBr$ ) и концентрации ста-соли  $2.61 \cdot 10^{-3}$  моль/л (30 мл/л 1%-го раствора), причем окончательное значение  $pBr$  в этом случае лежит в пределах 4.0—3.8.

6. Применение антиоксидантов для стабилизации панхроматически сенсибилизированных особовысокодисперсных эмульсий исследованного типа нецелесообразно, так как приводит к значительному ухудшению их стабильности.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. Н. Ярославская, Сб. тезисов докл. на юбил. научно-техн. конфер. ЛИКИ, Л., 1967.
- [2] Н. А. Перфилов, Н. Р. Новикова, Е. И. Прокофьева, Атом. энергия, 1958, 4, 45.
- [3] V. H. Carroll, D. Hubbard, E. Kretschmann. Bur. of Standards Res. J., 1934, 12, 223.
- [4] С. Е. К. Меев. The theory of photographic process. 2 ed., Macmillan Co., N. Y., 1954, chap. 1.
- [5] Г. П. Фаерман, Л. К. Гусева, Тр. ЛИКИ, вып IX, 1963, 35.

Е. Д. ЗАВЕНБЕРГ, К. М. ГИЗБУРТ, Е. С. ШВАЙДТЕР,  
Л. В. КРАСНЫЙ-АДМОН, Л. Н. ФИАЛКА

**СОВРЕМЕННЫЙ АССОРТИМЕНТ ФОТОБУМАГ,  
ИЗГОТОВЛЯЕМЫХ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ, И ИХ СТАБИЛИЗАЦИИ**

Современный ассортимент фотобумаг, изготовляемых нашей промышленностью, весьма разнообразен по свойствам и применению. Он состоит из бумаг общего назначения (рис. а) и технических (рис. б). Первые

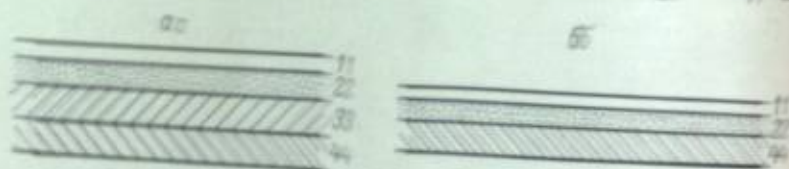


Схема строения: 1) — слой выравнивающих (фотобумаг общего назначения) (а); 2) — слой выравнивающих (технических) (б); 3) — слой эмульсионный; 4) — слой защитный.

характеризуются наличием бумаги для контактного копирования и фотоаппаратной печати, а также фототелеграфной, а также — для копирования, копирования и регистрации на спектрально-чувствительных бумагах.

Важнейшими свойствами фотобумаг являются: равномерность экспозиции (а);

Свойства	Тех. бумага	Общая бумага
1.1	1.65-1.67	Минимум
2.2	1.63-1.64	Нормальная
3.3	1.4-1.42	Средняя
4.4	0.88-1.10	Особо контрастная
5.5	0.65-0.85	Особо контрастная
6.6	0.65-0.85	Особо контрастная
7.7	0.64	Особо контрастная

Приведенные значения характеризуют все случаи практически при использовании для копирования и печати.

Наибольшая часть общего назначения, предназначенных для любителей печати и профессиональных работ, имеет промышленность готовит с

Наименование бумаги	ММ градационных групп	Светочувствительность	Эмульсия (по составу галогенида серебра)
Унибром . . . . .	1-7	10-17	Бромосеребряная
Новобром . . . . .	2-3	10-17	»
Фотобром . . . . .	2-5	7-15	»
Бромпортрет . . . . .	1-4	5-10	Хлоробромосеребряная
Контабром . . . . .	2-4	1-3	»
Фотокопт . . . . .	2-7	1-5	Хлоросеребряная
Иодокопт . . . . .	1-3	0.3-0.5	Хлоробромоводосеребряная
Самоварьпрующиеся — сеня, синие, зеленые	2-4	15-25	Бромоводосеребряная
Ф-1 . . . . .	1	15-20	Бромоводосеребряная с фильтрующим слоем
Ф-2 . . . . .	1-3	15-20	Хлоросеребряная без филь- трующего слоя
Ф-4 . . . . .	3	5-10	То же

Из числа технических фотобумаг, предназначенных для специальных работ, наша промышленность в настоящее время готовит следующие:

Наименование бумаги	Назначение	Контрастность	Эмульсия (по составу галогенида серебра)	Примечание
Рефлексная	Для контактного копирования разной технической документации	Особо контрастная	Хлоросеребряная	
Рефлексная полиграфическая	То же	Сверхконтрастная	То же	
Рефлексная обратная	» »	Особо контрастная	» »	Дает позитивное изображение
Технокопир	Для контактного копирования разной технической документации	Особо контрастная	» »	Готовая копия получается за 1-1.5 мин.
Фотостатная	Для репродукционного копирования разной технической документации	Контрастная	Бромоводосеребряная	
Реверсивная	Для фотоавтоматов	Нормальная	То же	Дает обратное изображение
Фототелеграфная	Для бильдтелеграфа	»	» »	
Осциллографная	Для записи скоростных процессов в светолучевых осциллографах	»	» »	
Регистрирующая УФ	То же	»	Бромородановая	Изображение получается путем сухого фотопроявления за 10-15 сек., пред. скорость 150-200 м/сек.
Спектрозональная	Для печати со спектрозональных цветных негативов	»	Бромоводосеребряная	

Кроме того, подготовлены для передачи промышленности:

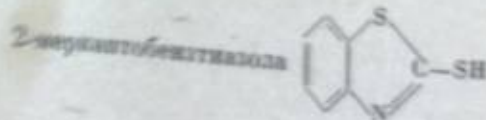
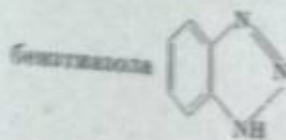
Наименование бумаги	Назначение	Контрастность	Эмульсия (по составу галогенида серебра)	Примечание
Контакт	Для контактного копирования релейной технической документации	Особо контрастная	Хлоросеребряная	За 1.5 мин. дает 6-8 копий в приемной камере без серебра
Конхром	Для контактного копирования релейной технической документации	Особо контрастная	Хлоросеребряная	Дает до 60 копий на приемной бумаге без серебра (за 30 сек. одна копия)
Быстро стабилизирующаяся бумага для копирования микрофильмов	Для проекционного копирования	Контрастная	То же	За 25-30 сек. дает готовое стабилизированное изображение
Регистрирующая УФ-07 повышенной светочувствительности	Для записи спектровых процессов и светочувствительных осциллографов	Нормальная	Хлоробромосеребряная	За 10-15 сек. готовое изображение путем строго фотопроявления, предельная скорость записи 2 м/сек.

В зависимости от принадлежности к ассортиментным группам и подгруппам фотографические бумаги подразделяются по контрастности, светочувствительности, характеру поверхности, цветности применяемой фотоподложки и проявленного изображения, плотности фотоподложки и форматам.

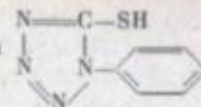
Для изготовления всего многообразия фотографических бумаг применяются хлоросеребряные, хлоробромосеребряные, хлоробромобромосеребряные, а также кислые и аммиачные бромобромосеребряные эмульсии.

Отличительными особенностями большинства фотобумажных эмульсий от фото- и киноплёночных являются: повышенная концентрация ионов  $Ag^+$ ; высокая дисперсность содержащегося в них галогенида серебра; высокая вуалеустойчивость, обеспечивающая возможность безвуального прощелкивания в стандартном сенситометрическом прощелкивателе при экспозиции 15-20 мин. и более; окислительная кристаллики в коротковолновой области, близкой к 500 мкм. Кроме того, ряд эмульсий обладает стоп-гаммой, характеризующейся довольно высоким значением  $\Delta AgS$  (0.3 и более). Наконец, важной отличительной особенностью фотобумажной фотоподложки — основы, химически далеко не инертной.

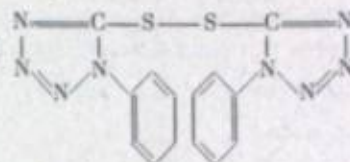
Первые практические шаги в области стабилизации фотобумажных эмульсий органическими соединениями были сделаны в начале прошлого столетия. С этой целью было изучено действие:



1-фенил-5-меркаптотетразола



1,1'-бис-фенил-5,5'-тетразолдисульфида



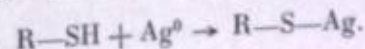
Из них 2-меркаптобензтиазол оказался непригодным для стабилизации всего ассортимента фотобумажных эмульсий вследствие очень сильного снижения светочувствительности. В то же время подтвердилась целесообразность применения бензтиазола в защитных слоях фотографических бумаг. При оптимальном содержании он значительно повышает вуалеустойчивость фотографических бумаг в процессе проявления, лишь незначительно влияя на их светочувствительность. Его присутствие в защитных слоях хлоросеребряных фотобумаж позволяет получать синие-черные оттенки проявленного изображения.

Наилучшие результаты по стабилизации фотобумажных эмульсий были достигнуты с применением 1-фенил-5-меркаптотетразола и его дисульфида. Оба эти стабилизатора образуют один и тот же меркапид серебра, обладающий очень низким произведением растворимости. Они успешно применяются фотобумажной промышленностью на разных стадиях эмульсионного синтеза, как в момент эмульсификации, так и в конце химического созревания.

При применении в начальной стадии синтеза 1-фенил-5-меркаптотетразола и его дисульфида интенсивно тормозят перекристаллизационный процесс, поддерживая дисперсность образующегося галогенида серебра на очень высоком уровне. При этом затруднен также рост чувствительности и контрастности; однако при правильном построении эмульсионной рецептуры и оптимальном режиме синтеза удается достичь любых необходимых значений чувствительности и контрастности для бумаг общего назначения. Лишь для синтеза высокочувствительных эмульсий, типа фотостатных или осциллографных, эти стабилизаторы оказались непригодными из-за невозможности достижения необходимого уровня чувствительности.

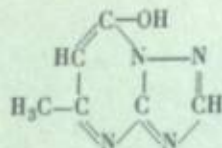
При введении этих стабилизаторов в умеренном количестве в конце химического созревания чувствительность эмульсий сильно падает и лишь при последующем созревании постепенно достигает исходного уровня. Кроме того, обнаружено, что применение 1-фенил-5-меркаптотетразола и его дисульфида в начальных стадиях синтеза обеспечивает лучшую сохраняемость фотобумаг, чем в конце его. В настоящее время оба указанных стабилизатора используются при изготовлении основного ассортимента фотобумаг — типов унибром, фотобром, новобром, бромпортрет, фотокопт, рефлексная, технокопир и др.

Изучение процесса старения фотографических бумаг, содержащих эти стабилизаторы, выявило общую тенденцию к постепенному увеличению фотографической широты, сопровождающуюся потерей чувствительности, что особенно заметно через 12-15 месяцев хранения. Последующими работами было установлено, что наблюдаемый характер старения фотослоев находится в непосредственной связи с количеством содержащихся в них стабилизаторов типа фенилмеркаптотетразола и его дисульфида и объясняется их окисляющим действием на центры чувствительности по схеме:

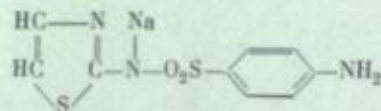


По мере увеличения количества таких стабилизаторов в фотослоях скорость реакции возрастает. В связи с этим были начаты поиски других эмульсионных стабилизаторов, менее склонных к окислительным реакциям приведенного вида.

С этой целью была рассмотрена возможность и целесообразность применения в производстве фотографических бумаг таких общеизвестных стабилизаторов, как бензосульфиновокислый натрий c1ccc(cc1)S(=O)(=O)[Na] и ста-соль



а совсем недавно — также и натриевая соль 2-л-аминофенилсульфамидотиазола:



Оказалось, что сочетание одного из приведенных выше стабилизаторов с высокоэффективными стабилизаторами типа 1-фенил-5-меркаптотетразола в фотобумажных эмульсиях позволяет значительно сократить их количество в эмульсионных слоях и, таким образом, затормозить указанную окислительную реакцию. На основе этих данных была переработана методика стабилизации таких эмульсий, как Контабром, Новобром и Бромпортрет.

При совместном применении стабилизаторов, из которых один образует серебряную соль с очень низким произведением растворимостей, а другой — с относительно более высоким, первый вводится в эмульсию на самых начальных стадиях синтеза, обеспечивая главным образом необходимую вуалеустойчивость будущего фотоматериала, а второй — в конце, обеспечивая улучшение его сохраняемости.

Основываясь на систематическом анализе практических результатов в области стабилизации фотобумажных эмульсий, мы считаем целесообразной следующую схему стабилизации фотобумаг.

Стадия введения	Стабилизаторы и их предельное количество
Эмульсификация и 1-е созревание	Эффективные стабилизаторы типа фенилмеркаптотетразола или его дисульфида в минимальном количестве, еще обеспечивающем необходимую вуалеустойчивость эмульсии и подавление интенсивно развивающегося перекристаллизационного процесса.
2-е созревание	Мягко действующий стабилизатор типа бензосульфиновокислого натрия в минимальном количестве, еще предотвращающем образование крупных центров чувствительности, определяющих длинноволновый «хвост» чувствительности несенсибилизированных эмульсионных слоев.
Готовая эмульсия	Стабилизаторы типа ста-соли или натриевой соли 2-л-аминофенилсульфамидотиазола в количестве, обеспечивающем неизменность основных фотографических свойств ( $S$ , $\gamma$ , $I_p$ , $D_{max}$ ) на протяжении длительного срока хранения фотослоев.
Защитный желатиновый слой	Стабилизаторы типа бензотриазола в количестве, еще не вызывающем заметного понижения светочувствительности эмульсионных слоев при оптимальной продолжительности проявления 2—3 мин.

В. О. ИВАНОВ

## К ВОПРОСУ О СТАБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

На основании анализа данных об адсорбционной способности и стабилизирующем действии гомологов 5-метил-7-окси-1,3,4-триазанидолицина (ста-соли), имеющих в 5-м положении различные заместители (вплоть до  $C_{17}H_{35}$ ), Бирр [1] пришел к выводу, что стабилизирующее действие азанидолицинов теснейшим образом связано с той частью молекулы таких веществ, которая не адсорбирована на галогениде серебра, а находится в желатиновой фазе — между эмульсионными микрокристаллами. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что Бирр сделал подобный вывод на основании сопоставления фотографического действия веществ, физико-химические свойства которых различны. Так, например, сравнивались ста-соль, обладающая хорошим стабилизирующим действием при плохой адсорбируемости, и ее 5-этил- и 5-бутилпроизводные, хорошо адсорбирующиеся на галогениде серебра, но неудовлетворительные с точки зрения стабилизации фотографических слоев.

Нам представлялось поэтому важным установить влияние на сохраняемость слоев изменения степени адсорбции того или иного представителя рассматриваемого класса соединений в условиях, когда общее количество стабилизатора в эмульсии ( $c$ ) будет постоянным, а изменению будет подвергаться лишь соотношение адсорбированной ( $x$ ) и неадсорбированной ( $c-x$ ) частей стабилизатора. Такое изменение достигается либо путем варьирования температуры, либо за счет длительности выстаивания эмульсии после введения в нее стабилизатора.

Опыты проводили на бромодосеребряной эмульсии средней чувствительности при  $pBr=3.5-3.6$ . Эмульсию расплавляли, нагревали до заданной температуры (40, 50 или 60°С) и в нее при непрерывном перемешивании вводили  $2.6 \cdot 10^{-3}$  моля ста-соли/1 моль  $AgHal$ . После выремешивания в течение 20 мин. производили быстрое охлаждение эмульсии до 40°С и полив на подложку. В другой серии опытов изменение адсорбции ста-соли регулировали изменением времени выстаивания эмульсии со стабилизатором — от 0.5 до 6 час. Для возможно более близкого воспроизведения условий опытов Бирра готовые слои подвергали ускоренному старению в термостате.

На рис. 1 представлены результаты фотографического исследования таких слоев и определения степени адсорбции ста-соли в них.

Данные о количестве ста-соли, адсорбированном на эмульсионных микрокристаллах, получены путем потенциметрического титрования фугата эмульсии 0.02 н.  $AgNO_3$ . При  $pH=2$  определяли содержание ионов галогена в фугате, а при  $pH=7.5$  — суммарное содержание ионов гало-

гена и ста-соли, оставшихся неадсорбированными. Титрование проводили на установке с серебряным электродом в ацетатном буфере; эта установка, как и методика, не нуждаются в описании, так как известны из работ [1-3].

Если принять концепцию Бирра, то при увеличении количества ста-соли, адсорбированной на эмульсионных микрокристаллах, должны были бы наблюдаться падение светочувствительности и рост вуали. Однако опыты не подтверждают этого; более того, они показывают, что между адсорбцией стабилизатора на галогениде серебра и его фотографическим действием имеется тесная связь. В этом отношении весьма показательными результатами следующего поставленного нами опыта.

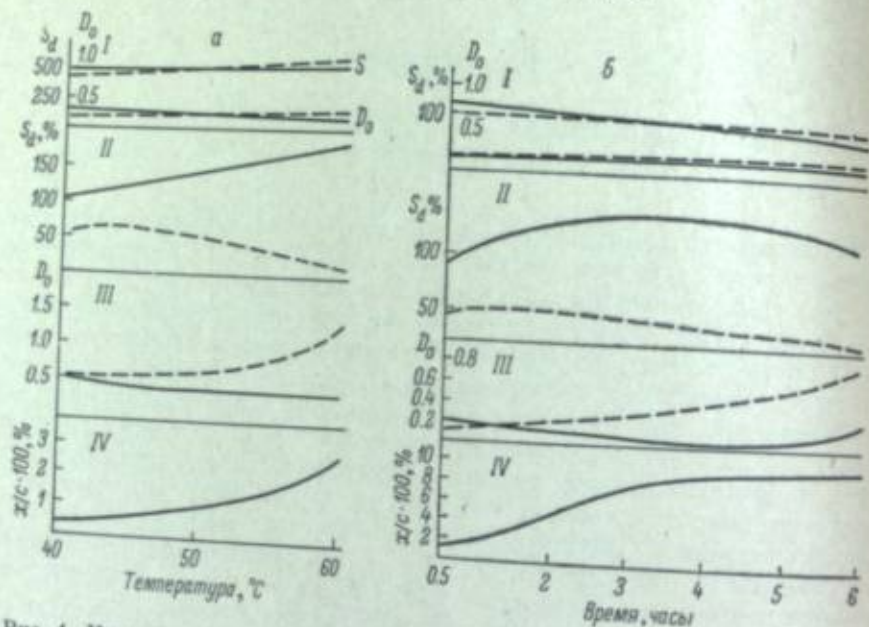


Рис. 1. Кинетика термостатного старения эмульсии со ста-солью (—) и без нее (---) в зависимости от температуры (а) и времени выстаивания (б). I — свежая проба (измерения сразу же после полива); II, III — искусственно составленная проба (слои с медленным выдерживанием в термостате при 50° С); IV —  $x/c-100$  — адсорбированная часть ста-соли.

Эмульсию разделили на две части; в одну из них вводили ста-соль в количестве  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal вместе с ее гептилпроизводным (КФ-926) в количестве  $0.15 \cdot 10^{-3}$  моль, а в другую — эквивалентное количество (2.15 · 10<sup>-3</sup> моль) ста-соли. В случае смеси суммарная адсорбция стабилизаторов на бромиде серебра была равна 15.5%, а в случае чистой ста-соли не превышала 9%, т. е. адсорбция КФ-926 протекает значительно активнее, чем ста-соли. Следует заметить, что при использованных в этом опыте концентрациях стабилизаторов еще не наблюдается сколько-нибудь заметного подавления светочувствительности слоя, хотя адсорбция КФ-926 на галогениде серебра была практически полной. Кинетика старения в описываемом опыте при хранении на воздухе и в атмосфере кислорода приведена на рис. 2. Эти данные вряд ли нуждаются в специальном пояснении. Следует только указать, что здесь смесь стабилизаторов сохраняет значительно лучшую сохраняемость, нежели эквивалентное количество одного стабилизатора, т. е. наблюдается то, что названо нами суперэффектом [4].

Данные рис. 1 и 2 позволяют сделать вывод, что достаточно хорошая стабилизация фотографических слоев ста-солью достигается уже при ад-

сорбции на галогениде серебра сравнительно малого количества стабилизатора, примерно  $3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal. Последнее, на наш взгляд, подтверждает неоднократно высказывавшееся предположение,

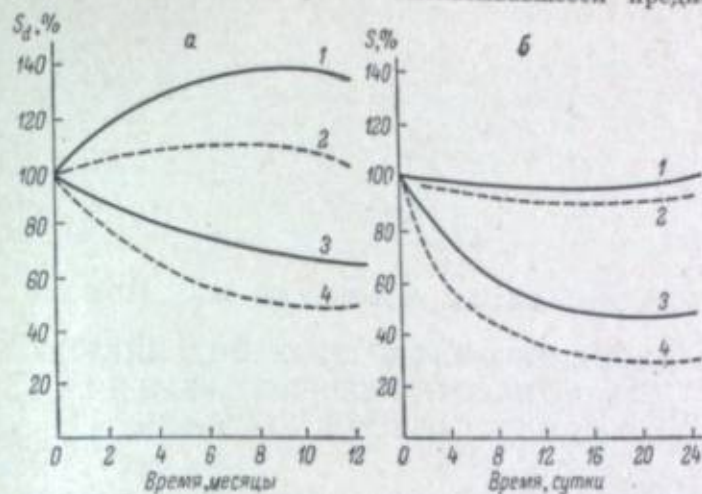


Рис. 2. Кинетика старения слоев эмульсии на воздухе (а) и в кислороде (12 ат) (б).

1, 2 — несенсибилизированная эмульсия; 3, 4 — сенсибилизированная красителем 2975. Эмульсии со ста-солью ( $2.15 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal) (---); эмульсии со ста-солью и КФ-926 ( $0.15 \cdot 10^{-3}$  моль/моль AgHal) (—).

что для эффективной стабилизации достаточно адсорбция стабилизатора не на всей поверхности галогенида, а лишь на небольшой, наиболее важной ее части. Такой частью, как можно думать, являются примесные центры микрокристаллов, и именно присутствие стабилизатора вблизи них определяет фотографическое действие стабилизатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. J. Birr, Z. wiss. Photograph., 1955, 50, 107.
- [2] E. J. Birr, Z. wiss. Photograph., 1954, 49, 261.
- [3] Г. П. Фаерман, А. Б. Симикина, Усп. научн. fotogr., 1957, 5, 81.
- [4] В. О. Иванов, Ф. Ф. Фазульязнова, Авт. свид СССР 177276 от 8 VI 1964.



М. В. МИШАКОВА, А. В. БОРИН, И. А. ШВИНК

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРИАЗОЛИДНОПОДВИЖЕНОВ  
НА ОПТИЧЕСКО СЕНСИБИЛИЗИРОВАНОЕ  
ОПТОГРАФИЧЕСКОЕ ЭМУЛЬСИОННОЕ

В работе [1] показано, что 6-н-алкилзамещенные триазолидолины оказывают значительное изменение собственной и дополнительной светочувствительности эмульсионного слоя. В данной работе рассмотрена зависимость собственной и дополнительной чувствительности оптически-сенсibilизированного светочувствительного слоя от строения введенных в него триазолидолинов (ТАИ).

Наконец в работе [2], для опытов была применена безаминная эмульсия средней чувствительности, сенсibilизированная дибензотетракарбонильным красителем.

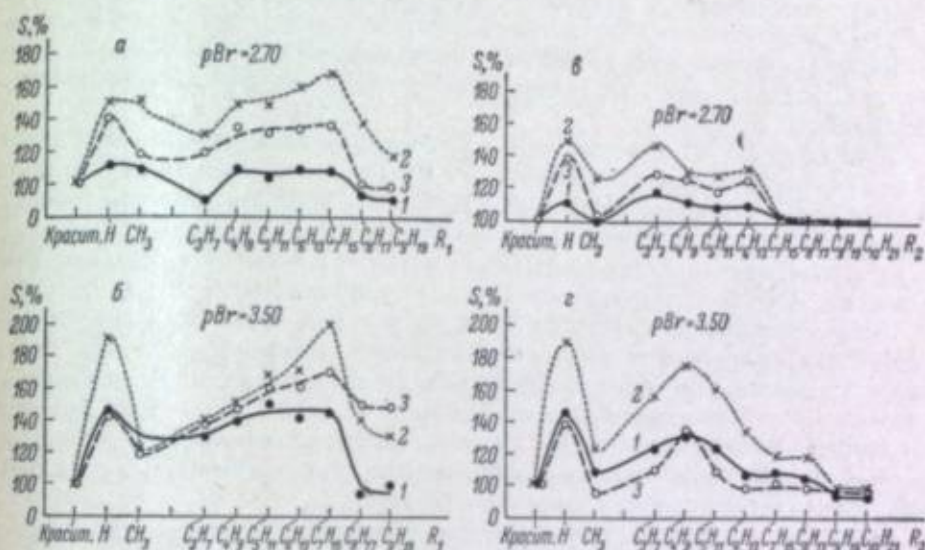
При проведении опытов эмульсия со значением  $pBr = 2.70$  или  $3.50$  выдана в равных количествах исследуемых ТАИ, а затем краситель. Нанесенные на оптографический слой экспонировались в сенситометре ФСР-41

Значения оптимальных концентраций ТАИ, при которых прирост светочувствительности был максимален

ТАИ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Оптимальные концентрации ТАИ при значениях pBr	
			2.70	3.50
CH <sub>3</sub>	H	H	2.1	2.1
			2.2	2.2
			2.3	2.3
			2.4	2.4
			2.5	2.5
			2.6	2.6
			2.7	2.7
			2.8	2.8
			2.9	2.9
			3.0	3.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	2.1	2.1
			2.2	2.2
			2.3	2.3
			2.4	2.4
			2.5	2.5
			2.6	2.6
			2.7	2.7
			2.8	2.8
			2.9	2.9
			3.0	3.0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	2.1	2.1
			2.2	2.2
			2.3	2.3
			2.4	2.4
			2.5	2.5
			2.6	2.6
			2.7	2.7
			2.8	2.8
			2.9	2.9
			3.0	3.0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	2.1	2.1
			2.2	2.2
			2.3	2.3
			2.4	2.4
			2.5	2.5
			2.6	2.6
			2.7	2.7
			2.8	2.8
			2.9	2.9
			3.0	3.0
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	2.1	2.1
			2.2	2.2
			2.3	2.3
			2.4	2.4
			2.5	2.5
			2.6	2.6
			2.7	2.7
			2.8	2.8
			2.9	2.9
			3.0	3.0
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	2.1	2.1
			2.2	2.2
			2.3	2.3
			2.4	2.4
			2.5	2.5
			2.6	2.6
			2.7	2.7
			2.8	2.8
			2.9	2.9
			3.0	3.0
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	H	2.1	2.1
			2.2	2.2
			2.3	2.3
			2.4	2.4
			2.5	2.5
			2.6	2.6
			2.7	2.7
			2.8	2.8
			2.9	2.9
			3.0	3.0

источником света с цветовой температурой, близкой к 5000° К, за стандартными желтым и красным светофильтрами ЖС-17 и КС-14, а также за синим при  $\lambda = 425$  мкм и 450 мкм.

Концентрации ТАИ, введенных в эмульсию, изменяли в интервале от  $3.3 \cdot 10^{-5}$  до  $3.3 \cdot 10^{-2}$  моль/моль AgHal. Оптимальные концентрации был наибольшим, приведены в таблице. Из этой таблицы следует, что эти концентрации ТАИ не зависят от pBr эмульсии (кроме ТАИ с R<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) и уменьшаются с ростом n в R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>. Из данной таблицы также видно, что оптимальные концентрации ТАИ уменьшаются быстрее при увеличении n в R<sub>2</sub>, чем в R<sub>1</sub>.



Зависимость светочувствительности оптически-сенсibilизированного слоя от длины заместителя R<sub>1</sub> (а, б) и R<sub>2</sub> (в, г) в молекуле ТАИ: 1 — за синим фильтром; 2 — за желтым фильтром; 3 — за красным фильтром.

На рисунке приведены зависимости светочувствительности слоев, сенсibilизированных исследуемым красителем, от выбора заместителей R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>. ТАИ вводили в эмульсию в количествах, соответствующих оптимальным. Приведенные на рисунке значения чувствительности являются средними из 3—5 опытов. За 100% принимали значения светочувствительности оптически-сенсibilизированных слоев, не содержащих ТАИ. Изменения плотности вуали и коэффициента контрастности  $\gamma$ , вызванные введением в эмульсию ТАИ, были в пределах ошибки опытов, в связи с чем их значения не приводятся.

Из рисунков видно, что с введением в эмульсию ТАИ, содержащего в качестве радикалов R<sub>1</sub> или R<sub>2</sub> водорода, собственная и дополнительная чувствительность увеличиваются, что соответствует данным работы [2]. Вместе с тем удлинение цепи заместителей в ТАИ вызывает немонокотное изменение чувствительности с прохождением через максимум и минимум. Так, на рисунке, а видно, что замена водорода во 2-м положении молекулы ТАИ на CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> вызывает понижение собственной и дополнительной чувствительности, но при дальнейшем удлинении углеводородной цепи заместителя обе чувствительности увеличиваются и достигают максимума при R<sub>1</sub>—C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>. Еще большее удлинение углеводородной цепи заместителя

вызывает резкое и усиливающееся с длиной цепи падение как собственной так и дополнительной чувствительности.

При введении в эмульсию ТАИ с  $R_1 = C_6H_{13}$ , имеющую  $pBr = 2.70$  (см. рисунок, б), характер изменения чувствительности по сравнению с  $R_1 = C_7H_{15}$  в общем такой же, что и при  $pBr = 2.70$ . Это сходство проявляется в частности, в том, что наблюдаются два максимума светочувствительности — при  $R_1 = H$  и  $R_1 = C_7H_{15}$  — и минимум ее при  $R_1 = CH_3$ .

Опыты с 6-замещенными ТАИ, результаты которых приведены на рисунке (а и в), показали в общих чертах ту же картину, что и опыты с 2-замещенными ТАИ, но минимум чувствительности для обоих значений  $pBr$  лежит при  $R_2 = CH_3$ , а максимум — при  $R_2 = C_2H_5$  для  $pBr = 2.70$  и при  $R_2 = C_4H_9$  для  $pBr = 3.50$ . Дальнейшее удлинение  $R_2$  вызывает резкое понижение собственной и дополнительной чувствительности. Из сравнения деталей рисунка (а—в) видно также, что с понижением концентрации ионов брома в эмульсии, а значит, и на поверхности эмульсионных кристаллов, влияние исследованных ТАИ на чувствительность определяется усиливается.

В работах [3, 4] отмечено, что с удлинением замещающих радикалов растет адсорбционная способность ТАИ. Согласно экспериментальным данным [4], в зависимости от длины  $R_1$  или  $R_2$  ТАИ в различной степени адсорбируются на ртутном капельном электроде и различно влияют на исходные фотографические свойства оптически-несенсибилизированной эмульсии. Вместе с тем показано, что с удлинением  $R_1$  и  $R_2$  от  $C_2H_5$  до  $C_7H_{15}$  усиливается адсорбция ТАИ на ртутной капле и быстро понижается чувствительность эмульсионных слоев, содержащих те же ТАИ. Следует отметить, что концентрация всех исследованных ТАИ составляла в работе [4] значительно большую величину ( $5.3 \cdot 10^{-3}$  моль/моль  $AgHal$ ), чем в нашей работе. В работе [4] отмечено также, что при утяжелении  $R_1$  и  $R_2$  от  $H$  до  $C_2H_5$  связь между адсорбционными свойствами ТАИ и их влиянием на чувствительность выражена нечетко.

Вопрос об адсорбции стабилизаторов, в частности ста-соли, рассматривался также в работе [5] применительно к адсорбции на металлическом серебре. Оказалось, что адсорбция ста-соли в этих условиях обратима, а фенилмеркаптотетразола необратима. Из других важных результатов работы [5] надо упомянуть, что: степень покрытия адсорбента ста-солью близка к 100%, если считать, что ее молекулы адсорбируются плоскостями; ионы серебра мало влияют на адсорбцию ста-соли и других стабилизаторов; адсорбционный слой ста-соли на металлическом серебре мономолекулярен.

В работе [6] не только исследовалась кинетика адсорбции ряда соединений на металлическом, сернистом и бромистом серебре, но и определялись теплоты адсорбции. При этом было найдено, что ста-соль и некоторые 5-замещенные ТАИ по-разному адсорбируются на указанных адсорбентах, причем адсорбция ста-соли и 5-нонил-ТАИ проходит более активно на сернистом, нежели на бромистом или металлическом серебре. В нашей работе [1] отмечалось, что увеличение чувствительности при введении в эмульсию ТАИ в количествах на 1—2 порядка меньших, чем в работе [4], объясняется хемосорбцией ТАИ на примесных центрах, вследствие чего последние инактивируются, т. е. перестают служить местами захвата электронов.

Наблюдавшееся нами влияние ТАИ на спектральную чувствительность оптически-сенсибилизированного слоя можно рассматривать как сумму двух эффектов — влияния на собственную чувствительность микрокристаллов (например, путем инактивации центров чувствительности) и влияния на состояние красителя, адсорбированного на микрокристаллах. С этой точки зрения приведенные выше результаты, показывающие раз-

личное влияние исследованных 2- и 6-замещенных ТАИ на собственную и дополнительную чувствительность, можно, вероятно, связать именно с изменением адсорбционной активности ТАИ и, как следствие, изменением их инактивирующего действия.

Наши данные показывают также, что изменение  $pBr$  от 2.70 до 3.50 не изменяет общего характера зависимости собственной и дополнительной чувствительности от природы алкильных заместителей, но влияет на количественный ход указанной зависимости. Представляется вероятным, что влияние на количественный ход указанной зависимости есть результат общего влияния, оказываемого ионами брома как в эмульсионной среде, так и на поверхности микрокристаллов галогенида серебра.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. В. Мишакова, А. В. Борин, Л. Р. Шаймарданова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 245.
- [2] М. К. Гречко, С. В. Натансон, М. А. Альперович, сб. «Кинотехника», вып. 4, 1963, 92.
- [3] E. J. Birge, Z. wiss. Photogr., 1955, 50, 107.
- [4] В. М. Гороховский, Я. А. Левин, И. П. Киселева, А. М. Галимова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1963, 8, 205.
- [5] E. Günther, Photogr. Korresp., 1966, 102, 108.
- [6] H. W. Wood, J. Photogr. Sci., 1966, 14, 72.

А. В. БОРИН, В. И. СЛЕСАРЕВА, Г. Г. МОРОЗОВА,  
В. И. ОЛЕЙНИКОВА

### ВЛИЯНИЕ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОХРАЯЕМОСТЬ ОПТИЧЕСКИ-СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ

Несмотря на большое число работ, посвященных влиянию сернистых соединений на фотографические свойства эмульсий, вопрос о влиянии их на оптическую сенсibilизацию выяснен совершенно недостаточно. В литературе по этому вопросу обнаружено лишь следующее:

связь между количеством серусодержащих компонент желатины и эффективностью оптической сенсibilизации отсутствует [1];

химическая сенсibilизация эмульсии сернистыми соединениями и солями золота вызывает одинаковое увеличение собственной и дополнительной чувствительности, т. е. возникновение длинноволнового примесного поглощения AgHal при химической сенсibilизации (путем образования примесных центров и других структурных дефектов) не влияет на процесс оптической сенсibilизации [2];

один и тот же краситель может оказывать различное влияние на собственную чувствительность эмульсии в зависимости от того, подвергнута ли она восстановительной или сернистой сенсibilизации [3].

#### Методика исследования

В нашей работе для более отчетливого выявления влияния тиосульфата натрия на оптическую сенсibilизацию и сохраняемость фотографических свойств эмульсии последний вводили в расплав эмульсии при подготовке ее к поливу (до красителя) в виде водного раствора как в количествах, близких к обычно содержащимся в эмульсии, так и в количествах значительно больших. Кроме тиосульфата, в эмульсию до красителя вводили также растворы ста-соли и пирокатехина.

Для опытов использовали бромододосеребряную эмульсию средней чувствительности, которую сенсibilизировали следующими красителями: диамещенным тиокарбонилхлоридом (I), дибензотиокарбонилхлоридом (II), мероцианин-карбонилхлоридом (III); последний краситель описан в работе [4].

Мы начали с исследования влияния возрастающих количеств тиосульфата на чувствительность несенсibilизированных эмульсионных слоев. Полученные данные показали, что введение тиосульфата в количествах 16.5 и 33.0 мг/кг эмульсии приводит к понижению чувствительности на 5—10%; вуаль при этом остается без изменения. Однако, как

видно из таблицы, в оптически-сенсibilизированных слоях при введении тиосульфата (разумеется, до красителей) происходит существенное понижение дополнительной чувствительности, причем тем большее, чем больше введено тиосульфата.

Зависимость относительной чувствительности от количества введенного красителя и тиосульфата

pBr	Введенный краситель и его концентрация, моль/моль AgHal	Количество введенного тиосульфата, мг/кг	Относительная чувствительность за красным фильтром, %
2.5	I; $4 \cdot 10^{-4}$	0	100
		16.5	87
		33.0	75
2.5	II; $4 \cdot 10^{-4}$	0	100
		16.5	91
		33.0	63
3.9	III; $7 \cdot 10^{-4}$	0	100
		3.0	81
		12.0	75

Затем было исследовано влияние возрастающих количеств тиосульфата на результаты продолжительного выдерживания при  $40^\circ \text{C}$  эмульсии,

сенсibilизированной красителями I или II и содержащей оптимальные количества ста-соли и пирокатехина. Как видно из рис. 1, в этих условиях происходит значительное изменение чувствительности эмульсии, содержащей 16.5 или 33.0 мг тиосульфата на 1 кг эмульсии. Так, для эмульсии с красителем II в отсутствие тиосульфата чувствительность растет по мере увеличения времени выстояния в расплавленном состоянии, тогда как для эмульсии, содержащей 33 мг/кг, чувствительность растет неравномерно, вначале превосходя аналогичную характеристику эмульсии без тиосульфата или с малым количеством (16.5 мг/кг) тиосульфата, а затем явно отставая от нее. Вместе с тем при сенсibilизации той же эмульсии красителем I картина оказывается существенно иной: увеличение времени выстояния вообще понижает чувствительность эмульсии, причем введение возрастающих количеств тиосульфата тормозит это понижение.

Прежние наши опыты, описанные в работе [5], показали, что тиосульфат натрия увеличивает скорость темнового обесцвечивания красителя II в водно-желатиновом растворе, содержащем пирокатехин. Наряду с этим при таких же условиях тиосульфат понижает скорость обесцвечивания красителя I. Кроме того, в работах [5, 6] было показано, что провалы темнового обесцвечивания красителей I и II обладают свойствами

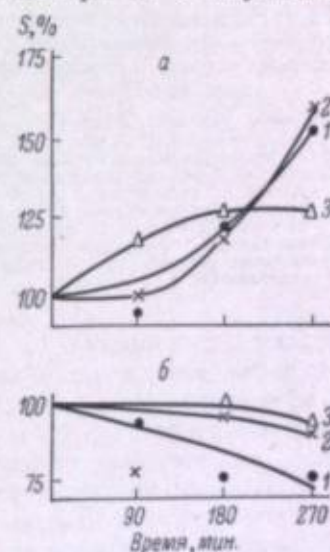


Рис. 1. Изменение светочувствительности эмульсии при выстоянии ее в расплавленном состоянии.

a — краситель II; б — краситель I. Концентрация красителя —  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/моль AgHal. Эмульсия содержит  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ста-соли. Содержание тиосульфата, мг/кг эмульсии: 1 — 0; 2 — 16.5; 3 — 33.0.

десенсибилизатора. Эти данные подтверждаются рис. 2: сенсibilизирующая способность раствора желатины, содержащего краситель I и пирокатехин, значительно уменьшается при увеличении времени темновой выстояния этого раствора (кривые 1, 2, 3). Однако такой же опыт с раствором желатины, содержащим, кроме красителя I и пирокатехина, также и тиосульфат, не привел к существенному изменению спектральной чувствительности (кривые 4, 5 и 6).

Опыты с красителем III, аналогичные приведенным на рис. 1, выполненные С. И. Рыскиной и Н. В. Силецкой, показали, что при значении  $pBr=3.9$  введение в эмульсию возрастающих количеств тиосульфата ускоряет рост вуали при выстоянии ее в нагретом до  $40^\circ C$  состоянии. В связи с этим чувствительность эмульсии, сенсibilизированной красителем III, в описываемых условиях понижается.

Затем было исследовано влияние тиосульфата натрия на сохраняемость фотографических свойств эмульсионных слоев, сенсibilизированных красителями I, II и 3,3'-дипропил-10-этил-5,5-диметокси-6,6'-бис-(метилмеркапто)-тидикарбонии-*n*-толуолсульфонатом (последний далее обозначается IV). Результаты проведенных опытов представлены на рис. 3 в виде кинетических кривых изменения чувствительности при хранении эмульсионных слоев в комнатных условиях в течение 9 месяцев; на всех кривых за 100% принята чувствительность слоев сразу после изготовления.

Из рис. 3, а видно, что при хранении слоя, сенсibilизированного красителем II, красная и синяя чувствительности в первые месяцы несколько возрастают, достигают максимума примерно за 3 месяца, после чего резко

Рис. 2. Влияние тиосульфата на спектральную чувствительность эмульсионных слоев, сенсibilизированных красителем I.

Эмульсия смешана в отношении 1:1 с раствором желатины, содержащей краситель и пирокатехин (кривые 1, 2, 3) или краситель, пирокатехин и тиосульфат (кривые 4, 5, 6) в количествах: краситель —  $3 \cdot 10^{-4}$  моль, пирокатехин —  $4.5 \cdot 10^{-4}$  моль, тиосульфат 62.5 мг/кг желатины. Сроки хранения растворов желатины до смешивания (сутки): 1, 4 — свежеприготовленные; 2, 5 — 6; 3, 6 — 12.

падают. С введением в эмульсию тиосульфата 12.5 или 25 мг/кг эмульсии кинетические кривые проходят выше, чем без тиосульфата, т. е. сохраняемость улучшается; однако дальнейшее увеличение содержания тиосульфата до 50 мг/кг ухудшает сохраняемость до уровня ниже того, который был свойствен исходной эмульсии. Сказанное относится к дополнительной чувствительности; что же касается собственной чувствительности, то ее падение за полное время опыта усиливается при любом количестве тиосульфата, даже если в начале хранения падение и замедлялось. Из таких же опытов с красителем I (рис. 3, б) следует, в согласии с литературными данными [7], что собственная и дополнительная чувствительность при введении тиосульфата понижается. Однако с увеличением количества тиосульфата в слое скорость понижения как собственной, так и дополнительной чувствительности уменьшается. В этих опытах обращает на себя внимание одинаковое тормозящее действие тиосульфата на понижение чувствительности при продолжительном термостатном выстоянии эмульсии с красителем I, и на понижение чувствительности сухого слоя, сенсibilизированного тем же красителем (рис. 2 и 3, б). Опыты с дикарбонииновым красителем IV (рис. 3, в) показали, что с увеличением количества тиосульфата в слое скорость понижения чувствительности монотонно возрастает.

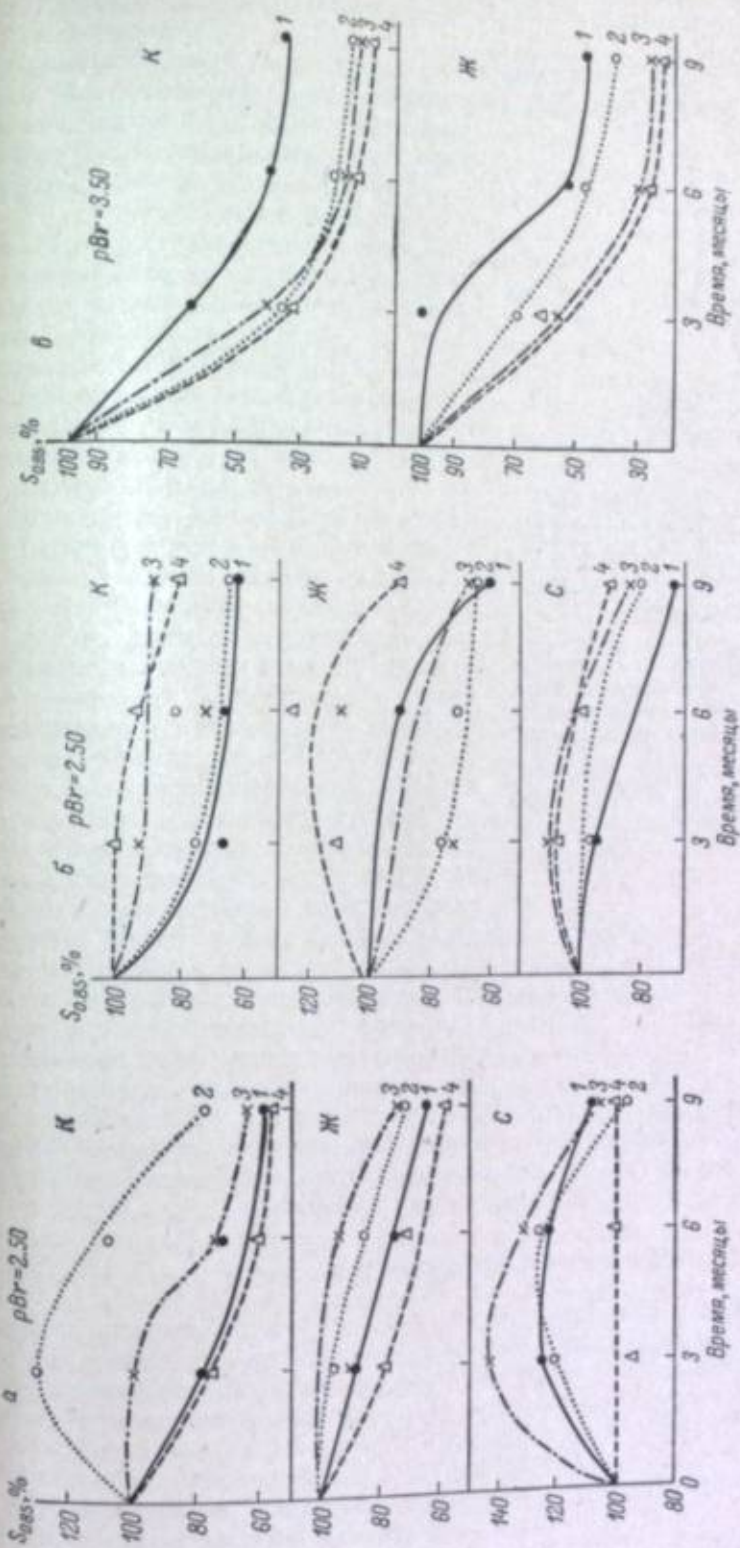


Рис. 3. Влияние тиосульфата на сохраняемость светочувствительности эмульсионных слоев, сенсibilизированных красителем II (а), I (б) и IV (в).

Концентрация красителя  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/моль  $AgHal$ ;  $pBr=2.5$ .  
Содержание тиосульфата, мг/кг: 1 — 0; 2 — 12.5; 3 — 25.0; 4 — 50.0.  
Светочувствительность определялась на красном (К), желтом (Ж) и синем (С) светофильтрах.

Исследование влияния тиосульфата на сохраняемость слоев, сенсibilизированных красителем III, показало, что тиосульфат замедляет рост вуали и соответственно понижает чувствительности со временем хранения.

Таким образом, в зависимости от выбора красителя, используемого в качестве сенсibilизатора, тиосульфат может оказывать как благоприятное, так и неблагоприятное влияние на сохраняемость фотографических свойств при длительном хранении эмульсионных слоев.

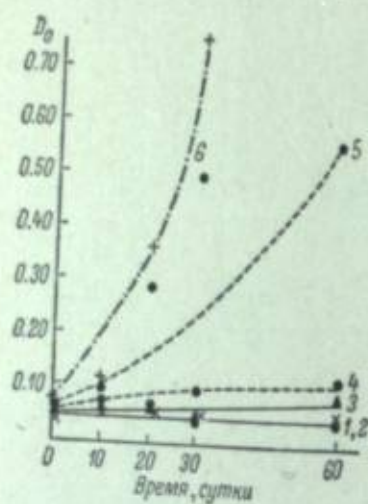


Рис. 4. Сохраняемость фотографических свойств эмульсионного слоя, содержащего полиэтиленгликоль и тиосульфат, при комнатных условиях. 1, 2, 3 — введен только тиосульфат; 4, 5, 6 — введен полиэтиленгликоль и тиосульфат. Содержание тиосульфата, мг/кг: 1, 4 — 10; 2, 5 — 20; 3, 6 — 40.

Из рис. 4, где представлены результаты этих опытов, видно, что изменение количества тиосульфата в эмульсии в пределах исследованного интервала концентраций незначительно изменяет скорость роста вуали при хранении. В таких же условиях у образцов, эмульсионный слой которых содержал те же количества тиосульфата и одновременно полиэтиленгликоль, наблюдается быстрый рост вуали при продолжительном хранении, причем скорость роста вуали увеличивалась с увеличением количества тиосульфата в слое. Можно думать, что описанное ухудшение сохраняемости слоев в присутствии полиэтиленгликоля свойственно не только мелкозернистым, но и крупнозернистым эмульсиям.

#### Обсуждение полученных результатов

Еще в середине 20-х годов Шешард [9] впервые обнаружил влияние малых количеств тиосульфата натрия и аналогичных ему веществ на эффективность химического созревания фотографических эмульсий. Вслед за этим и некоторые другие авторы также пришли к выводу, что содержащиеся в желатине химические сенсibilизаторы являются тиосульфатом или идентичными ему соединениями [10]. По данным Чибисова [11], основная функция сернистых соединений во время химического созревания сводится к ускорению этого процесса. Вместе с тем в другой работе Чибисова совместно с Карповой [12] было отмечено, что увеличение количества тиосульфата в эмульсии сопровождается сначала некоторым по-

вышением, а затем понижением максимальной светочувствительности. Это подтверждается и нашими опытами, которые показали некоторое повышение светочувствительности эмульсионных слоев при введении тиосульфата (16.5 и 33.0 мг/кг эмульсии). Значительно большее понижение светочувствительности под влиянием тиосульфата, как это видно из таблицы, наблюдалось для оптически-сенсibilизированных слоев. В соответствии с точкой зрения Чибисова и Карповой [12] понижение светочувствительности несенсibilизированных и сенсibilизированных слоев, вызванное тиосульфатом (см. таблицу), может быть объяснено его «страшным» действием на поверхность эмульсионных кристаллов и ослаблением связи центров чувствительности с поверхностью. В случае центров адсорбированных на них красителями ослабление связи с поверхностью бромида серебра вызывает большее понижение чувствительности, нежели в случае центров, не несущих на себе красителя.

Однако тиосульфат натрия в эмульсионных слоях не только увеличивает скорость химического созревания и ослабляет связь центров чувствительности с поверхностью эмульсионных кристаллов, но и оказывает существенное влияние на красители — оптические сенсibilизаторы. Как уже отмечалось, по данным работы [5, 6], тиосульфат ускоряет или замедляет темновое обесцвечивание красителей, продукты которого могут обладать сильным или слабым десенсibilизирующим действием или вызывать вуаль. Соответственно фотографические свойства эмульсии при выстаивании ее в расплавленном состоянии в термостате во время подготовки к поливу, а также эмульсионного слоя после нанесения его на подложку могут изменяться весьма различным образом (рис. 2). Направление и характер изменения фотографических свойств будут находиться в зависимости от свойств содержащегося в них красителя и от присутствия веществ, тормозящих (тиосульфат) или ускоряющих (тиосульфат, пирокатехин) его темновое обесцвечивание. Особенно значительную роль будет играть зависимость изменения фотографических свойств от образования веществ, возникающих вследствие обесцвечивания красителя.

Следует также отметить, что изученный в данной работе дибензотиакарбодиаминоновый краситель (II), а возможно, и другие прочно адсорбирующиеся на галогениде серебра красители могут вытеснять с поверхности стабилизатор ста-соль [13]. Вместе с тем в работе [14] было показано, что ста-соль тормозит адсорбцию тиосульфата натрия на поверхности эмульсионных кристаллов. В дополнение к этому надо еще указать, что, как показано в работе [15], ста-соль вытесняет тиосульфат, адсорбированный на поверхности эмульсионных кристаллов. Основываясь на этих результатах, можно заключить, что краситель II способен вытеснить тиосульфат с поверхности кристаллов в эмульсионное пространство между ними. Это обстоятельство в свою очередь усложняет взаимодействие веществ, находящихся в эмульсии, и их влияние на начальные фотографические свойства и на изменение этих свойств при хранении.

Описанные выше опыты (рис. 3) отчетливо показали, что в зависимости от выбора красителя для оптической сенсibilизации тиосульфат может оказывать как тормозящее, так и ускоряющее действие на скорость изменения чувствительности и вуали при длительном хранении фотографических слоев. Неодинаковый характер влияния красителями определяется, сухих эмульсионных слоев с различными красителями определяется, как и при выстаивании расплавленной эмульсии, наложением нескольких отдельных эффектов, связанных с участием тиосульфата: дозреванием эмульсии, обесцвечиванием красителей, десенсibilизирующим действием продуктов обесцвечивания красителей и т. д.

Выше отмечалось, что тиосульфат в сочетании с полиэтиленгликолем значительно усиливает рост вуали при продолжительном хранении не-

сенсibilизированных эмульсионных слоев (рис. 4). Можно думать, что это вызвано, хотя бы частично, медленно протекающим в эмульсионном слое процессом окисления тиосульфат-иона с образованием тетрагидротетраиона и освобождением электронов, по-видимому, по следующей схеме:  $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ . Освободившиеся электроны могут акцептироваться центрами чувствительности эмульсионных кристаллов и превращать их в центры проявления без участия фотоэлектронов, т. е. образовывать визуаль. С другой стороны, присутствие полиэтиленгликоля в эмульсионном слое усиливает электроакценторные свойства центров чувствительности, в связи с чем вероятность акцентирования электронов, образованных при окислении тиосульфат-иона, возрастает. Усиление электроакценторных свойств центров чувствительности в эмульсионных слоях с полиэтиленгликолем вытекает из опытов Гросса [16], который наблюдал уменьшение фотопроводимости слоев при увеличении концентрации полиэтиленгликоля в них.

### Выводы

1. Введение возрастающих количества тиосульфата в эмульсию, сенсibilизированную некоторыми красителями, вызывает заметное повышение дополнительной чувствительности. Это повышение более значительное, чем при введении тех же количества тиосульфата в эмульсию, сенсibilизированную красителем.
2. Тиосульфат в оптически-сенсibilизированной эмульсии при изменении ее в расплавленном состоянии ( $40^\circ C$ ) вызывает изменение дополнительной чувствительности, зависящее от выбора красителя. В различных случаях тиосульфат может задерживать понижение чувствительности при — и зависимости от количества его в эмульсии — значительное ускорение роста чувствительности, а затем замедлять его. Для некоторых красителей тиосульфат может также вызвать рост визуаль.
3. При длительном хранении сухих эмульсионных слоев в зависимости от выбора красителя и количества введенного тиосульфата может наблюдаться различный ход изменения чувствительности, как основной, так и дополнительной. Так, при увеличении количества тиосульфата в слое скорость понижения чувствительности может сначала замедлиться, а затем ускориться, чтобы замедлиться или только расти.
4. При длительном хранении сухих эмульсионных слоев, содержащих возрастающее количество тиосульфата, скорость роста визуаль изменяется значительно. Однако, если слой содержит также и полиэтиленгликоль, тиосульфат вызывает значительное ускорение роста визуаль.
5. Выяснено предположение, что разнообразное влияние тиосульфата на фотографические свойства сенсibilизированной эмульсии определяется его взаимодействием с центрами чувствительности с поверхностью. Кроме того, в зависимости от свойств красителей, введенных в эмульсию, тиосульфат ускоряет или замедляет темновое обесцвечивание красителей, продукты которого могут десенсibilизировать или визуализировать эмульсию.
6. Полиэтиленгликоль, введенный в светочувствительный слой, содержащий тиосульфат, значительно ускоряет рост визуаль при длительном хранении слоя.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ю. Ш. Мошкoвский, А. Л. Карпова, Ж. физ. химия, 1954, 37, 1745.
- [2] Док. по обзору: П. В. Мейклар, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 311.
- [3] H. W. Wood, J. Photogr. Sci., 1955, 3, 169.

- [4] Б. Г. Лиорбер, Е. П. Щелкина, М. В. Дейчмейстер, А. Ф. Воине, Тр. НИКФИ, вып. 37, 1960, 5.
- [5] А. В. Бoрин, В. И. Слесарева, Тр. НИКФИ, вып. 46, 1961, 49.
- [6] А. В. Бoрин, В. И. Слесарева, Сб. рефератов докладов на совещ. по стабильности фотоматериалов, НИКФИ, М., 1962.
- [7] А. В. Бoрин, М. В. Мишакова, Тр. НИКФИ, вып. 37, 1960, 95.
- [8] Н. В. Макаров, С. М. Левин, А. М. Чураева, О. К. Смирнов, А. И. Рыбникова, А. В. Бoрин, Т. М. Мошкина, М. В. Мишакова, Усп. науч. фотогр., 1966, 11, 85.
- [9] S. E. Sheppard, Photogr. J., 1925, 65, 380.
- [10] A. Steigmann, Kolloid Z., 1928, 46, 57; A. Hautot, H. Sauvenier, Sci. et inds. photoгр., 1957, 28, 57.
- [11] К. В. Чибисов, Тр. НИКФИ, вып. 42, 1961, 16.
- [12] К. В. Чибисов, А. Л. Карпова, Тр. НИКФИ, вып. 42, 1961, 41.
- [13] А. В. Бoрин, П. И. Лoган, В. Ш. Телякова, М. В. Мишакова, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 245.
- [14] А. В. Бoрин, А. Ф. Боговляевский, И. А. Новиков, Н. В. Слепцкая, Тр. НИКФИ, вып. 37, 1960, 78.
- [15] R. Berendsen, P. Faelens, B. Tavernier, J. Photogr. Sci., 1965, 13, 171.
- [16] Л. Г. Гросс. Автореф. дисс. Казанск. гос. ун-в., 1960.

С. М. СОЛОВЬЕВ, В. О. ИВАНОВ, А. С. МАЛЬЦЕВА

### ВЛИЯНИЕ ЖЕЛАТИНЫ НА СОХРАНЯЕМОСТЬ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Влияние фотографической желатины на сохраняемость светочувствительных слоев изучено значительно меньше, чем влияние других факторов.

Поскольку старение — преимущественно процесс окислительный, то окисляться могут как центры чувствительности эмульсионных кристаллов, так и присутствующие в слое красители — оптические sensibilizatory. С этой точки зрения необходимо выяснить, влияет ли желатина на окислительно-восстановительные свойства красителя, от которого столь существенно зависит его участие в старении оптически-сенсibilizированных слоев.

Известно, что выцветание красителей представляет собой фотохимический окислительно-восстановительный процесс (см.: А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, гл. VII). Поэтому если желатина вообще имеет отношение к окислительно-восстановительным свойствам красителей, то ее влияние вполне может обнаружиться и в процессе выцветания. Следовательно, имело смысл провести исследование светопрочности одного и того же красителя в растворах различных желатин. Соответствующие опыты были проведены на панхроматическом sensibilizаторе 3,3'-диметил-4,5,4',5'-дibenzo-9-этил-1-накарбоцианинхлориде (далее обозначается I).

В восемь 5%-х водных растворов различных образцов желатины вводили водный раствор красителя I (1 : 5000) в количестве, составлявшем по объему  $\frac{1}{4}$  от желатинового раствора. Каждую смесь заливали в пробирку доверху и плотно закрывали пробкой. Все 8 пробирок устанавливали на штативе в ряд и в течение 6 час. освещали от двух ламп накаливания (мощность 150 вт), находившихся на расстоянии 80 см от пробирок. Теплозащиту пробирок обеспечивали толстым листом стекла, располагавшимся между пробирками и лампами. Контролем служили такие же смеси, не подвергшиеся экспонированию. После окончания экспонирования производили спектрофотометрирование всех 8 растворов и соответствующих контрольных растворов.

Как можно видеть из рис. 1, две из исследованных желатины (1 и 2) почти не оказали влияния на светопрочность красителя; некоторые желатины (3—7) существенно снизили его светопрочность, а одна желатина (8) привела к практически полному выцветанию красителя.

Отметим, что и в последующих опытах с другими красителями неизменно находил подтверждение тот факт, что различные желатины в общем сильно и совершенно индивидуально влияют на фотохимические свойства

сенсibilizированных красителей. Интересно также, что контрольные опыты для всех исследованных желатин привели к совпадающему спектру поглощения, и, следовательно, ни в каких темновых реакциях красителей желатина не участвует.

В последующих опытах мы перешли к непосредственному исследованию влияния различных образцов желатины на сохраняемость оптически-сенсibilizированных эмульсионных слоев. С этой целью на различных

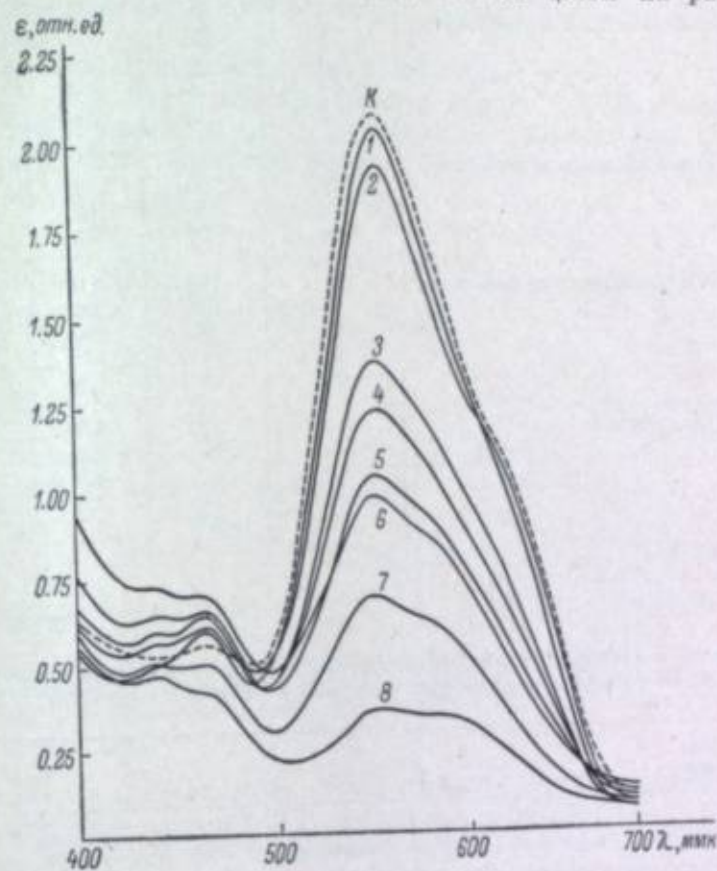


Рис. 1. Кривые (1—8) поглощения красителя I после завершения экспонирования в присутствии различных желатин; кривые контрольных образцов для всех желатин почти совпадают и представлены одной кривой (K).

образцах желатин синтезировали однотипные эмульсии. Предварительно для каждого из образцов устанавливали оптимальное время созревания, так, чтобы все эмульсии независимо от выбранной желатины были доведены до одного и того же уровня созревания. После полива эмульсий на пленочную подложку все слои подвергали испытанию на старение как в естественных условиях, так и в кислороде, значительно ускоряющем старение. Некоторые результаты этих опытов приведены в табл. 1. Они показывают, что среди исследованных желатин выделяется своим неблагоприятным влиянием на сохраняемость желатина № 10019, а лучше других показала себя желатина № 1807 и почти равноценная ей желатина № 2592.

Для ответа на вопрос, какая желатина влияет в большей степени на сохраняемость — присутствующая в первом созревании или добавляемая во втором, были синтезированы и исследованы две пары эмульсий (тип 10). В каждой паре желатина первого созревания была одной и той же, а желатина





Во-первых, при отсутствии красителя в слое (рис. 2, а) введение дополнительного количества тиосульфата не оказывает существенного влияния ни на исходную светочувствительность, ни на скорость ее уменьшения во время хранения. Таким образом, едва ли можно предполагать какое-либо непосредственное взаимодействие введенного тиосульфата с центрами чувствительности.

Во-вторых, при наличии красителя I в слое (рис. 2, б) введение дополнительного количества тиосульфата резко снижает исходную светочувствительность и может довести ее, если количество тиосульфата достаточно велико, до уровня, свойственного такому же слою без красителя. Вместе с тем скорость старения изменяется в результате введения тиосульфата в меньшей степени, особенно если учесть разброс данных. Таким образом, введенный тиосульфат взаимодействует прежде всего с красителем, а не с центрами чувствительности, что согласуется с предыдущим выводом.

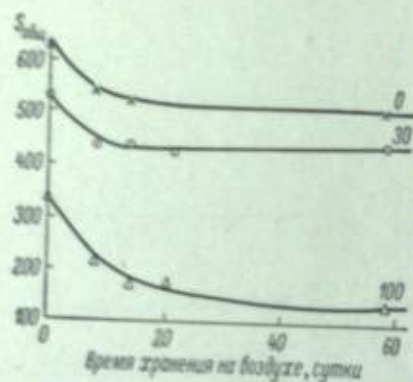


Рис. 3. Кинетика регрессии скрытого изображения в тех же эмульсионных слоях, что и на рис. 2, б.

Таким образом, проверявшееся в этих опытах предположение о влиянии тиосульфата на сохраняемость эмульсионных слоев не подтвердилось, и стало очевидным, что отрицательное влияние тиосульфата связано в первую очередь с присутствием красителя в слое. Последующие опыты поэтому были проведены на оптически-сенсibilизированной эмульсии (тип 10), а притом в условиях, резко ускоряющих старение (в кислороде при  $P_{O_2} = 15$  атм).

Синтез и созревание эмульсии проводили с одной и той же желатиной, содержащей 12 мг тиосульфата на 100 г; величина  $\rho^* = 2.3$ . Перед поливом в эмульсию вводили переменные количества тиосульфата в дополнение к содержащемуся в желатине, после чего эмульсию оптически сенсibilизировали (рис. 4).

Как следует из рис. 4, а, и в условиях искусственного старения введение тиосульфата приводит к значительному снижению исходной добавочной светочувствительности, тем большему, чем большее количество тиосульфата вводится в эмульсию. Выявилась также тенденция (рис. 4, б), недостаточно отчетливая при естественном старении: степень потери добавочной светочувствительности за определенное время оказалась тем большей, чем выше концентрация тиосульфата.

Естественным продолжением описанных опытов явилось исследование влияния тиосульфата на сенсibilизируемость эмульсионных слоев. Под последней мы понимаем отношение светочувствительности  $S_{кр}$  за светофильтром КС-14 с коротковолновой границей пропускания 640 мкм (т. е. добавочной светочувствительности, связанной исключительно с присутствием красителя) к светочувствительности  $S_{сп}$  за светофильтром СЗС-22 (т. е. собственной светочувствительности, одинаковой для эмульсий с любой спектральной зоной сенсibilизации). Отношение  $S_{кр}/S_{сп}$  определяли как в начале хранения, так и по прошествии нескольких

сроков выдерживания в атмосфере кислорода при  $P_{O_2} = 15$  атм. В качестве оптических сенсibilизаторов использовали 4 различных красителя: трикарбонцианиновый II, дикарбонцианиновый III, карбонцианиновый панихроматический IV и карбонцианиновый ортохроматический V. Желатина, использованная при изготовлении этой эмульсии, содержала 12 мг тиосульфата на 100 г.

При ознакомлении с результатами опытов (табл. 3 и 4) обращает на себя внимание их разнообразие. Так, тиосульфат подавляет исходную светочувствительность в эмульсиях с красителями V, III и II (особенно с последним), но повышает ее в эмульсии с красителем IV. Точно так же различается и сенсibilизируемость исходных эмульсий: она отчетливо сни-

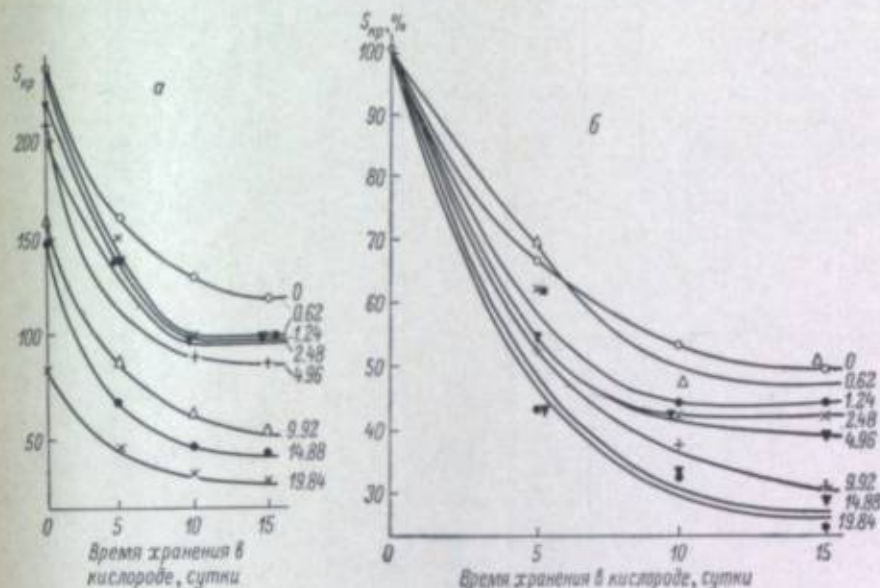


Рис. 4. Кинетика старения оптически-сенсibilизированных эмульсионных слоев в области добавочной светочувствительности при различных концентрациях введенного тиосульфата (в мг/л) (указано на кривых).

Значения величин  $S$ : а — в абс. величинах; б — в долях от исходной добавочной светочувствительности.

жается при введении тиосульфата для эмульсий с красителями III и II (особенно с последним), повышается для эмульсии с красителем IV и остается практически неизменной для эмульсии с красителем V; при этом полученный эффект не обнаруживает какой-либо корреляции с абсолютной величиной сенсibilизируемости эмульсии, спектральным положением области добавочной светочувствительности, склонностью эмульсионного слоя к старению или другими характеристиками. Наконец, хотя общая тенденция падения светочувствительности со временем хранения имеется для всех эмульсий и обеих спектральных зон, степень падения различна для разных эмульсий и, как правило, больше для добавочной светочувствительности, чем для собственной; однако и здесь находится исключение — пленка с красителем V, для которой падение не превышает разброса экспериментальных данных и, возможно, отсутствует вообще.

Таким образом, действие тиосульфата не только на сохраняемость, но и на сенсibilизируемость эмульсий оказывается весьма индивидуальным, зависящим, по-видимому, от природы сенсibilизирующего красителя. Поэтому данные, ранее представленные на рис. 4, не являются

Влияние тиосульфата на фотографические свойства и сохраняемость инфрахроматической пленки (И-840) при хранении ее в кислороде ( $P_{O_2} = 15$  атм)

Таблица 3

Краситель	Концентрация тиосульфата, мг/л	Срок хранения, сутки	$S_{xp}$	$S_{cки}$	$S_{xp}/S_{cки}$ , %	Отношение к исходной чувствительности без тиосульфата (%)	
						$S_{cки}/S_{cки}^0$	$S_{xp}/S_{xp}^0$
II	0	0	170	220	77	100	100
		10	130	200	65		
		15	55	120	46		
		20	55	115	48		
II	2.48	0	125	180	69	82	73
		10	90	150	60		
		15	50	100	50		
		20	50	85	59		
II	9.92	0	85	160	53	73	50
		10	70	130	54		
		15	25	75	33		
		20	24	67	36		
II	19.84	0	50	150	33	68	29.5
		10	30	100	30		
		15	17	120	14		
		20	22	115	19		
III	0	0	215	240	90	100	100
		10	130	170	76		
		15	150	170	88		
III	2.48	0	210	240	88	100	97.5
		10	120	160	75		
		15	125	175	71		
		20	115	170	68		
III	9.92	0	150	220	68	92	70
		10	110	160	69		
		15	150	180	83		
		20	110	165	67		
III	19.84	0	110	205	54	85	51
		10	100	170	59		
		15	55	170	32		
		20	55	160	34		

Влияние тиосульфата на фотографические свойства и сохраняемость пленки (с той же эмульсией, что и в табл. 3) с красителями IV и V при хранении их в кислороде ( $P_{O_2} = 15$  атм)

Таблица 4

Краситель	Концентрация тиосульфата, мг/л	Срок хранения, сутки	$S_{xp}$	$S_{cки}$	$S_{xp}/S_{cки}$ , %	Отношение к исходной чувствительности без тиосульфата (%)	
						$S_{cки}/S_{cки}^0$	$S_{xp}/S_{xp}^0$
IV	0	0	170	250	68	100	100
		10	150	200			
		15	100	180			
		20	100	180			

Таблица 4 (продолжение)

Краситель	Концентрация тиосульфата, мг/л	Срок хранения, сутки	$S_{xp}$	$S_{cки}$	$S_{xp}/S_{cки}$ , %	Отношение к исходной чувствительности без тиосульфата, %	
						$S_{cки}/S_{cки}^0$	$S_{xp}/S_{xp}^0$
IV	2.48	0	230	320	72	128	135
		10	170	280			
		15	120	250			
		20	100	220			
IV	9.92	0	230	330	70	132	135
		10	100	180			
		15	70	140			
		20	100	200			
IV	19.84	0	270	330	82	132	159
		10	160	270			
		15	120	240			
		20	120	240			
V	0	0	400	620	65	100	100
		10	400	600			
		15	400	600			
V	2.48	0	280	450	62	73	70
		10	260	400			
		15	280	500			
V	9.92	0	280	450	62	73	70
		10	250	400			
		15	270	400			
		20	300	450			
V	19.84	0	290	450	64	73	73
		10	210	400			
		15	240	400			
		20	300	450			

универсальными и отражают индивидуальные особенности использованного в тех опытах красителя.

Кроме индивидуальных особенностей красителя, не менее важными для сохраняемости и сенсibiliзируемости эмульсий являются также индивидуальные особенности желатины. Проведенные опыты показали (табл. 5): резкое различие исходной сенсibiliзируемости (почти трех-

Таблица 5

Сенсibiliзируемость слоев одновитных панхроматических эмульсий, синтезированных на разных желатинах, при разных сроках хранения в кислороде ( $P_{O_2} = 15$  атм)

Срок хранения, сутки	$S_{xp}/S_{cки}$ (%) для следующих желатин (N№)							1
	1804	1514	1510	9878	1809	6640	9285	
0	47.0	61.4	65.2	23.0	42.0	58.3	66.7	38.6
5	53.0	43.8	41.0	28.6	20.0	41.0	53.0	34.0
10	40.0	50.0	51.6	15.3	20.0	41.6	50.0	25.0
15	22.0	52.0	34.7	15.3	15.0	43.5	58.8	28.6

кратное для желатин № 9285 и № 9878); различное падение сенсibili- зированности, т. е. отношения добавочной и собственной светочувствитель- ности в ходе старения (от почти трехкратного падения для желатин № 1809 до 15—20% падения в случае желатин № 9285); отсутствие корреляции между сенсibiliзируемостью в начале хранения и сохранением сенсibiliзируемости после достаточно длительного хранения (желати- ны № 9878 и № 1809, дающие к концу хранения одну и ту же, притом самую низкую, сенсibiliзируемость среди всех образцов желатин, в начале хранения различаются по сенсibiliзируемости почти вдвое) и т. д.

Таким образом, выбор желатин следует проводить не только по абсо- лютной величине добавочной светочувствительности и исходной сенсibili- зируемости эмульсий, приготовленных на этой желатине, но и по сни- жению сенсibiliзируемости во время хранения, т. е. по величине, харак- теризующей относительное снижение добавочной светочувствительности в ходе старения.

Не в одинаковой степени влияют различные желатин и на отдельные красители. Как показали специально проведенные нами опыты, природа желатин сказывается на поведении трикарбоцианинового красителя II больше, чем дикарбоцианинового III; последний же больше зависит от желатин, чем близкие к нему по строению карбоцианиновые краси- тели IV и V.

### Выводы

1. Обнаружено влияние желатин на сохраняемость слоев эмульсий, изготовленных на этих желатинах, причем значительно более важную роль для сохраняемости играет желатин, добавляемая во втором созрева- нии, нежели желатин, присутствующая в стадиях эмульсификации и первого созреваания.

2. Влияние желатин на сохраняемость эмульсионных слоев оказы- вается значительно более сильным в случае оптически-сенсibiliзиро- ванных слоев, нежели несенсibiliзированных. При этом падение свето- чувствительности в спектральной области поглощения красителя, обуслов- ленное действием той или иной желатин, как правило, существенно больше падения светочувствительности в области собственного поглоще- ния галогенида серебра. Следовательно, можно думать, что особенности влияния желатин на сохраняемость оптически-сенсibiliзированных слоев связаны прежде всего с их способностью вступать в реакции с сенсibili- зирующими красителями. Последнее находит подтверждение в том влиянии, которое желатин могут оказывать на фотохимические окисля- тельно-восстановительные реакции оптических сенсibiliзаторов.

3. Для различных сочетаний желатин и сенсibiliзирующих краси- телей найдено широкое разнообразие сенсibiliзируемостей, указываю- щее на важную роль некоторых пока не установленных особенностей желатин и красителей при оптической сенсibiliзации эмульсий. Вместе с тем оказалось, что между сенсibiliзируемостью эмульсий и скоростью падения их добавочной (а также и собственной) светочувствительности не существует соответствия, что делает необходимым подбор желатин не только по достигаемому в начальный момент значению добавочной светочувствительности, но и по ее значению, сохраняющемуся после достаточно длительного срока хранения. С этой точки зрения значитель- ное ускорение подбора может дать искусственное старение эмульсионных слоев в атмосфере кислорода при повышенном давлении, как это и осу- ществлялось в описанных опытах.

4. Исследование влияния дополнительно вводимого в эмульсии тио- сульфата на их сохраняемость и сенсibiliзируемость показало, что раз- личия в поведении отдельных образцов желатин едва ли могут быть сведены к различиям содержания в них тиосульфата. Вместе с тем дей- ствие тиосульфата на сохраняемость эмульсионных слоев значительно только для оптически-сенсibiliзированных слоев, т. е. в данном случае бесспорно имеет место взаимодействие прежде всего с красителем, а не с центрами чувствительности или центрами скрытого изображения. Последнее вполне подтвердилось и в опытах по старению, и в особенности по регрессии в несенсibiliзированных слоях.

5. Одним из важных доводов в пользу того, что не содержание тио- сульфата определяет поведение различных желатин при сенсibiliзации и старении, является отсутствие сколько-нибудь заметного его концен- трационного воздействия. Таким образом, переход от активных желатин к инертным с введением во втором созревании тиосульфата должен обяза- тельно сказаться на сохраняемости эмульсионных слоев.

В заключение авторы приносят благодарность А. А. Золотушкиной и М. Г. Сидельниковой за большой вклад в экспериментальную часть данной работы.

### III. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ФОТОЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ ПРИ ХРАНЕНИИ

А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ, А. Ф. ЮРЧЕНКО

#### НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ ФОТОЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ

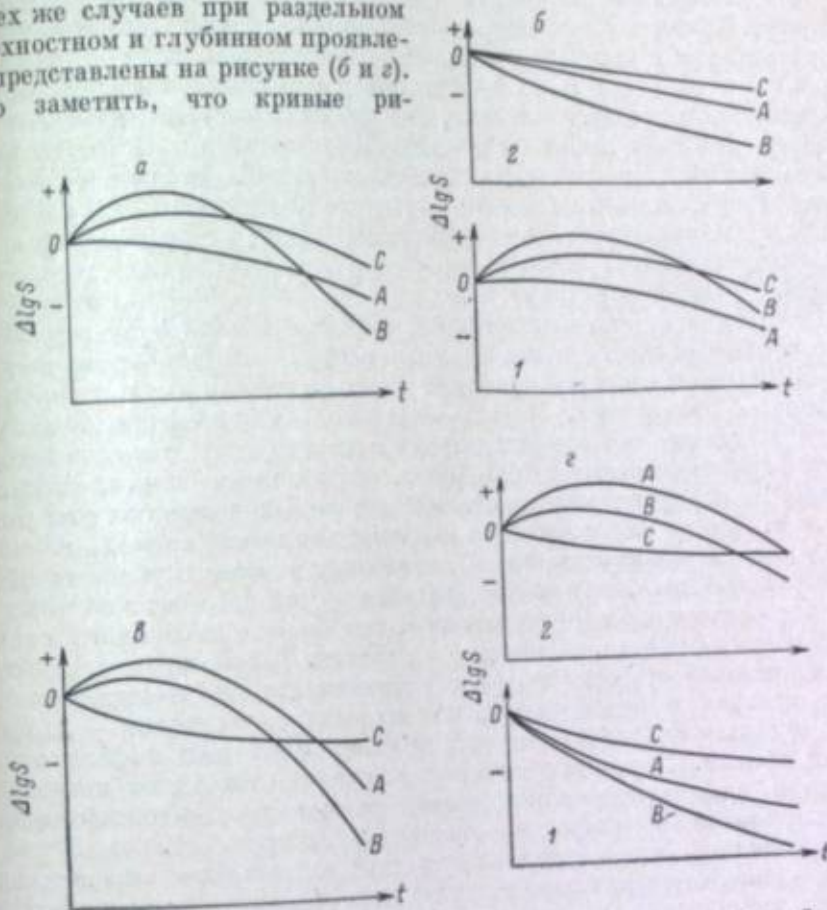
Недавно нами были опубликованы [1] подробные результаты исследования естественного старения фотоэмульсионных слоев. Эти результаты дают основание для некоторых выводов о природе и механизме отдельных составляющих того суммарного процесса, который объединяется названием «старение». Поскольку в данном сообщении обсуждаются не сами проведенные эксперименты, а выводы из них, то мы предположим лишь краткое перечисление объектов и условий исследования, отсылая за подробностями к публикации [1].

Наши опыты охватывали разнообразные эмульсионные слои как промышленного, так и лабораторного изготовления. В их число входили аэро- и киноплёнки, слои для ядерной физики и др., в том числе несколько специально изготовленных серий эмульсионных слоев, причем в каждой серии варьировался только какой-либо один эмульсионный параметр (размер микрокристаллов, время 2-го созревания, степень оптической сенсibilизации). Температура хранения составляла 20, 5 и  $-5^{\circ}\text{C}$ , относительная влажность — 15, 45 и 75%, время хранения — до года. Для экспонирования использовали засветки в стандартном сенситометре ФСР-4,  $\alpha$ -излучение  $\text{Po}^{210}$  и  $\beta$ -излучение  $\text{C}^{14}$ . Проявление осуществляли как обычное, например в проявителе Чибисова, так и раздельное (последнее после предварительного поверхностного отбеливания). Во всех вариантах опытов наряду со старением исследовали также регрессию скрытого изображения с целью сопоставления и анализа сходства и различия этих двух явлений. Соответствующие данные также опубликованы подробно [2].

Следующие из полученных результатов заслуживают, по нашему мнению, внимания. Прежде всего интерес представляет то обстоятельство, что на одних и тех же слоях чувствительность к различным излучениям изменяется во время хранения различным образом. В частности, ход старения по отношению к действию ионизирующих частиц всегда существенно отличается от такового по отношению к действию света. Вместе с тем кинетика старения по отношению к разным излучениям взаимосвязана: например, если известно, что данная эмульсия при хранении изменяет светочувствительность по аномальному типу, то можно сразу предсказать, как пойдет изменение ее чувствительности к частицам и наоборот; то же можно сказать и про эмульсии с нормальным типом старения. При этом могут наблюдаться существенные различия хода старения даже для одной и той же комбинации эмульсии и излучения, но при разных вариантах проявления. Наиболее отчетливы эти различия при

сравнении результатов раздельного поверхностного и глубинного проявления, особенно для действия частиц.

Данные рисунка (а и в) соответствуют двум предельным случаям — мы для краткости будем их дальше называть соответственно нормальным и аномальным (названия даются исходя из поведения чувствительности к свету, а не к частицам) — при обычном проявлении в умеренно растворяющем проявителе (Чибисова, разбавленном ID-19 и т. п.). Данные для тех же случаев при раздельном поверхностном и глубинном проявлении представлены на рисунке (б и г). Легко заметить, что кривые ри-



Схематическое представление старения эмульсии по отношению к действию  $\alpha$ -частиц  $\text{Po}^{210}$  (A),  $\beta$ -частиц  $\text{C}^{14}$  (B) и света с выдержкой 0.05 сек. (C) для нормального (а, б) и аномального (в, г) старения по отношению к действию света.

а, в — обычное проявление; б, г — раздельное проявление: 1 — поверхностное; 2 — глубинное с предварительным отбеливанием поверхностных центров.

рисунка а и в можно приближенно получить суммированием кривых для поверхностных и глубинных центров рисунка (б или г). Вместе с тем вклад двух групп центров в эту сумму неравноценен; как мы дальше увидим, всегда вклад будет большим от той группы центров, которая в начале старения растет, а не разрушается.

В данных приведенных рисунков более интересны особенности поведения чувствительности к частицам, нежели светочувствительности. Действительно, о поведении светочувствительности известно [3], что нормальный случай связан с восстановительными процессами, т. е. в конечном счете с ростом поверхностных центров, а аномальный случай — с окислительными процессами, т. е. с разрушением центров. Кроме того,

известно [4], что в нормальном старении, как и в созревании, рост поверхностных центров может идти частично за счет глубинных. Всего этого вполне достаточно для объяснения поведения светочувствительности на рисунке (а-з). Однако этого совершенно недостаточно для объяснения поведения чувствительности к частицам, и именно в связи с последним можно надеяться получить дополнительные сведения о механизме старения.

Для дальнейших рассуждений необходимо иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, есть веские основания [5] считать, что при действии как света, так и частиц образование поверхностных центров проявления происходит на одних и тех же центрах чувствительности, рост или разрушение которых, следовательно, должны сказываться одинаковым образом при действии любых излучений. Во-вторых, при действии частиц, особенно если их ионизирующая способность велика (как в случае  $\alpha$ -излучения  $^{210}\text{Po}$ ), доля глубинного скрытого изображения много больше, чем при действии света, и поведение глубинных центров может оказать весьма существенное влияние на общий ход старения. С учетом этого обратимся теперь к рисунку (з).

Как можно видеть, немонотонный ход старения (первоначальный прирост чувствительности и последующее ее убывание) имеет место только по отношению к частицам, особенно к сильно ионизирующим, и только при глубинном проявлении. В силу сказанного выше можно предложить этому следующее объяснение: наряду с постепенным разрушением всех центров, поверхностных и глубинных, как и должно быть в аномальном случае, происходит также пополнение глубинных центров за счет поверхностных. Оно не имеет значения для действия света (кроме, быть может, очень кратковременных засветок), поскольку участие глубинных центров в этом случае мало, но в случае действия частиц оказывает на ход старения тем более существенное влияние, чем больше глубинного скрытого изображения создает действие данных частиц. Таким образом, возможно, что аномальное старение всегда сопровождается еще и перераспределением центров в объеме эмульсионных микрокристаллов — переходом их с поверхности вглубь, но при действии света этот эффект остается невыявленным. Поскольку он принципиально отличен от аномального старения, одновременно с которым он протекает, мы классифицировали его как особый вид старения — перераспределительный.

В известной мере аналогом перераспределительного старения можно считать пополнение поверхностных центров за счет глубинных в нормальном случае старения, о чем известно из литературы [4] и что вполне очевидно из рисунка (б). В связи с последним следует отметить опять-таки некоторые особенности старения по отношению к действию различных частиц. Так, для сильно ионизирующих  $\alpha$ -частиц, к которым чувствительны даже мало созревшие эмульсии, продолжающийся рост поверхностных центров во время старения мало существен, а частичное разрушение глубинных центров явно неблагоприятно; поэтому в данном случае чувствительность при хранении не увеличивается даже вначале. В то же время для относительно слабо ионизирующих  $\beta$ -частиц созревание, продолжающееся в виде нормального старения, очень существенно и может дать большой прирост чувствительности, тогда как частичное разрушение глубинных центров менее важно, чем в случае действия  $\alpha$ -излучения.

Итак, выясняется, что, кроме ранее известных случаев одновременного роста или одновременного разрушения всех центров во время старения, может иметь место разрушение одних центров при росте других. Однако в определенном смысле этот новый случай старения схож с предшествующими: все они относятся к одному общему типу, для которого характерны изменение центров по размерам (безотносительно к знаку этого

изменения) и вытекающая из этого необратимость старения. Между тем, как будет показано ниже, в суммарном эффекте старения могут встречаться разнообразнейшие случаи, относящиеся к другому типу, для которого характерно изменение не размера центров, а условий их функционирования и связанная с этим обратимость старения (хотя бы частичная) после устранения препятствий к их нормальному функционированию. Такие случаи всегда связаны с присутствием в эмульсии тех или иных веществ, случайно или преднамеренно введенных в нее.

Характерным примером вещества, препятствующего нормальному функционированию центров чувствительности, является влага, безразлично — остаточная или попадающая из окружающей атмосферы. Как было показано [6] при исследовании температурно-влажностных закономерностей регрессии, молекулы воды, адсорбируясь на центрах, связывают их потенциальный барьер и облегчают термическое разрушение имеющегося на них скрытого изображения. Но отсюда следует также, что если молекулы воды адсорбировались на центрах во время хранения, т. е. еще до начала образования скрытого изображения, то они будут препятствовать его возникновению, и это должно восприниматься как снижение чувствительности вследствие хранения. Если же затем десорбировать молекулы воды с центров (например, с помощью изменения условий равновесия с окружающей средой), то восстановится первоначальная высота потенциального барьера центров и при последующем экспонировании они вновь будут эффективны в качестве мест сосредоточения электронов, а значит, и фотолитического серебра. Отсюда и следует полная или частичная обратимость действия влаги на старение, неоднократно отмечавшиеся в литературе [1, 6, 7].

Другим не менее характерным примером нарушения условий функционирования центров во время хранения является влияние оптических сенсibilизаторов на старение. Неблагоприятное влияние разнообразных красителей на изменение светочувствительности эмульсий достаточно известно (например, [7, 8]). В наших опытах обнаружено [1], что это неблагоприятное влияние полностью распространяется и на чувствительность к частицам, т. е. речь идет о возникновении препятствий к образованию скрытого изображения под действием любого агента, независимо от того, участвует ли краситель в первичном акте взаимодействия с агентом или не участвует. Такой результат хорошо согласуется с предположением [8, 9] о постепенном переходе красителя при хранении в десенсибилизатор 1-го рода, например путем образования комплексов с кислородом воздуха.

Как известно, с десенсибилизатором 1-го рода связана система дополнительных электронных ловушек на поверхности эмульсионного кристалла, конкурирующих с центрами чувствительности за захват электронов при действии любого излучения и препятствующих сосредоточению скрытого изображения на центрах; макроскопически это воспринимается как падение чувствительности при хранении. Не исключено, что имеет место и другой эффект [10]: краситель затрудняет функционирование центров, адсорбируясь на них или вблизи них, т. е. примерно таким же образом, как и влага; однако пока неясно, как этот эффект развивается во времени.

Прямого доказательства обратимости влияния красителя на старение не существует, так как десорбция его невозможна, а разрушение его, например путем окисления [11], не индифферентно по крайней мере нейтралам. Однако при известных условиях можно по крайней мере нейтрализовать влияние красителя на старение, а это эквивалентно удалению красителя из эмульсии. Так, в наших опытах на примере комбинации красителя № 185 и активатора А-31 было обнаружено, что активатор

может полностью (и даже с избытком) компенсировать неблагоприятное влияние красителя на старение, причем степень компенсации практически не зависит от срока хранения. Собственное влияние активатора на старение (в отсутствие красителя) мало, как выяснилось в специально поставленном опыте. Хотя механизм действия активатора на эмульсию вообще и на старение в частности остается пока недостаточно выясненным, можно предположить здесь некий механизм блокирования возникающих дополнительных ловушек и восстановления нормального функционирования центров чувствительности в бесконкурентных условиях.

Можно назвать еще ряд веществ, действие которых относится к только что рассмотренному типу. Однако нам представляется более важным отметить другое: коль скоро в суммарном старении одновременно участвуют различные типы процессов, то большое значение может иметь объективный способ различения и разделения этих процессов, хотя бы на два упоминавшихся типа. По нашим данным [2], относящимся к сопоставлению старения и регрессии скрытого изображения в одинаковых условиях, такой способ можно предложить, основываясь на сравнении скоростей старения и регрессии.

Действительно, регрессия есть ничем не осложненное изменение размера центров скрытого изображения; обычно центры уменьшаются, но возможны и случаи роста центров, хотя бы путем перераспределения [12]. Закономерности этих изменений те же, что и изменения центров чувствительности, т. е. старения [2], если последнее не осложнено ненормальным функционированием центров. Тогда кинетика и скорость регрессии определяются, во-первых, изменениями самих центров скрытого изображения и, во-вторых, симбатными изменениями центров чувствительности, на которых скрытое изображение возникло. Вследствие этого можно ожидать, что ход регрессии будет совпадать с ходом старения, но скорость регрессии будет неизбежно выше, чем старения. Это подтверждается и на опыте для всех случаев, когда процессами, не связанными с изменением размера центров чувствительности, можно пренебречь или по крайней мере они играют подчиненную роль.

Если основную роль в старении играют процессы иного типа, влияющие прежде всего на условия функционирования центров, то указанное выше соотношение скоростей двух явлений перестает быть обязательным, поскольку перестают существовать основания для такого соотношения. Чаще всего оно и не выполняется, как показывает опыт [2]. Более того, в некоторых случаях, когда присутствующие в эмульсии вещества влияют также на вторичные процессы образования скрытого изображения (таков, к примеру, нитрит натрия), то нарушается не только соотношение скоростей двух явлений, но и вообще какая бы то ни было корреляция их кинетики. Таким образом, если регрессия протекает медленнее или по иному закону, чем старение, можно уверенно говорить о сравнительно высокой степени сохранения размера центров и о принципиальной обратимости наблюдавшихся изменений чувствительности.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 187.
- [2] А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 279.
- [3] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 10; Усп. научн. фотогр., 1960, 7, 25.
- [4] А. Б. Пятицкая, Л. П. Мельничук, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 321.
- [5] А. Л. Картужанский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 81; 1964, 9, 414.

- [6] К. М. Романовская, К. С. Богомолов, Усп. научн. фотогр., 1966, 12, 36.
- [7] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 241.
- [8] А. С. Хейман, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 297.
- [9] А. С. Хейман, В. П. Донатова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 219.
- [10] В. М. Шварц. Автореф. дисс. Казанск. ун-в., 1966.
- [11] С. М. Соловьев, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 106.
- [12] А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 161, 294.



духе (кривые 2) вызывает за этот срок (а иногда и за гораздо меньший) резкое падение добавочной светочувствительности вплоть до полного ее исчезновения, что особенно отчетливо выражено в случае (e).

Панхроматические слои, данные для которых мы здесь не приводим, обладают весьма разнообразными свойствами: от очень слабого улучшения сохраняемости до почти полного исчезновения несохраняемости у образцов, показывавших на воздухе плохую сохраняемость. Как правило, влияние вакуума на улучшение сохраняемости было для инфрахроматических слоев более сильным, чем для панхроматических.

Было замечено, что влияние вакуума может быть недостаточно воспроизводимым, если после вскрытия ампул не соблюдаются определенные условия. Специально проведенные опыты показали, что после извлечения пленки из вакуума светочувствительность остается на одном и том же уровне в течение первых 4—6 час.; в течение же последующих 5—7 суток она начинает постепенно снижаться с возрастающей скоростью. По истечении этого срока светочувствительность стабилизируется, причем ее

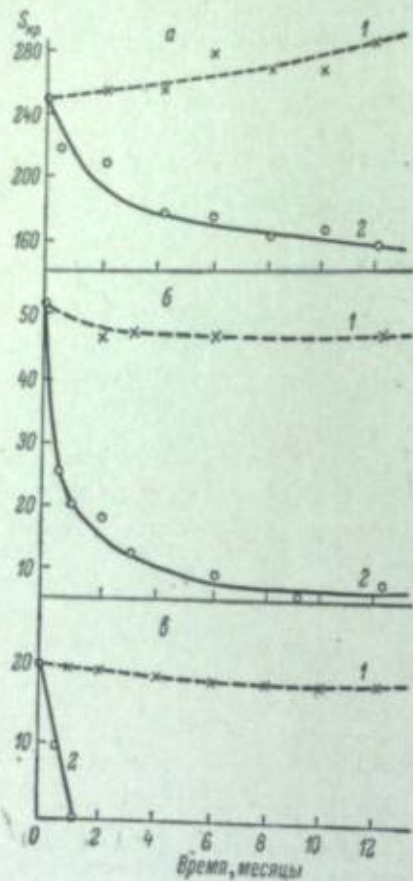


Рис. 2. Кинетика старения трех (а, б, e) образцов инфрахроматических пленок.

По оси ординат — добавочная светочувствительность за фильтром КС-14 с пороговой волновой границей пропускания 640 мкм.

уровень обычно несколько выше, чем у такой же пленки, но хранившейся все время на воздухе. Как было установлено, уровень этой остаточной светочувствительности тем выше, чем дольше находилась пленка в вакууме; также и скорость падения светочувствительности после извлечения пленки из вакуума оказывается тем меньшей, чем дольше пленка находилась в вакууме. Таким образом, в вакууме протекает какой-то процесс, приводящий к устранению агентов, способствующих понижению добавочной светочувствительности при хранении. Для получения в наших опытах сопоставимых результатов, не зависящих от срока хранения пленок в вакууме, мы всегда испытывали пленки в день извлечения их из ампулы, т. е. по прошествии не более нескольких часов.

Для сопоставления поведения различных пленок было подсчитано отношение  $\varepsilon = S_{\text{вак}}/S_{\text{возд}}$ . Для инфрахроматических пленок это отношение

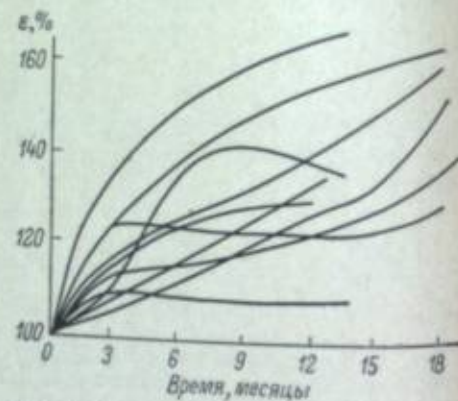


Рис. 3. Изменение величины  $\varepsilon$  со временем хранения для группы панхроматических пленок.

нередко оказывалось очень большим (вследствие малости знаменателя), но для орто- и панхроматических пленок обычно оставалось в разумных пределах.

Можно отметить две особенности поведения эмульсионных слоев (рис. 3): во-первых, стремление кивых к некоторому стабильному уровню, по крайней мере в большинстве случаев, и, во-вторых, достаточно высокое значение этого стабильного уровня, соответствующего для некоторых эмульсий сохраняемости, превосходящей таковую на воздухе на 60% и более.

Интересно также проследить влияние вакуума на сохранение собственной светочувствительности пленок, для чего было подсчитано отношение

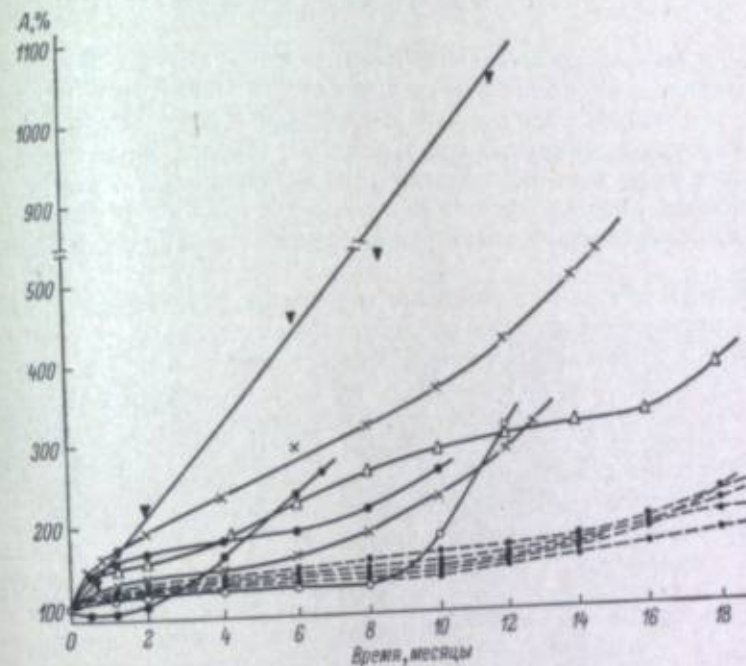


Рис. 4. Изменение величины  $A$  со временем хранения для групп инфрахроматических (—) и панхроматических (---) пленок.

$A = S_{\text{вак}}/S_{\text{возд}}$ . Поскольку для инфрахроматических и, как правило, панхроматических пленок области собственной и добавочной светочувствительности полностью разделены, мы не определяли специально  $S_{\text{соб}}$ , а вычисляли ее как разность  $S_{\text{вак}}$  и  $S_{\text{вак}}$ .

Как можно видеть из рис. 4, отношение  $A$ , так же как и  $\varepsilon$ , растет со временем хранения; однако для панхроматических эмульсионных слоев этот рост не превышает двукратного, тогда как для инфрахроматических слоев он значительно больше. По-видимому, это различие для двух групп слоев связано не с положением области сенсibilизации, а со значительно большей неустойчивостью инфрахроматических сенсibilизаторов, продукты разложения или окисления которых десенсibilизируют эмульсию по всему спектру.

Полученные данные позволили подсчитать еще одно отношение —  $B = S_{\text{вак}}/S_{\text{соб}}$  — для каждого срока хранения как на воздухе, так и в вакууме. Для орто- и панхроматических пленок, сенсibilизированных карбоцианиновыми красителями, величины  $B$  для воздуха и вакуума, как правило, близки между собой; расхождения между ними (в ту или другую сторону) носят случайный характер. Для инфрахроматических же



пленок, сенсибилизированных трикарбонцианиновыми красителями, величина  $B$  для вакуума всегда значительно больше, чем для воздуха; иными словами, вакуумное хранение улучшает сенсибилизированность инфрахроматических пленок, оказывая своеобразное гиперсенсибилизирующее действие.

### Влияние кислорода и влаги на вакуумное хранение

Во время откачки как из самой ампулы, так и из пленки происходит удаление кислорода и водяных паров. Наблюдаемое влияние следов компонентов внешней среды является суммарным. Описываемые ниже опыты были проведены с целью оценки влияния этих отдельных компонентов.

Прежде всего были поставлены опыты по хранению инфрахроматических пленок в сухой атмосфере, которая создавалась свежепрокаленным силикагелем или хлоридом кальция. Наблюдалось некоторое улучшение сохраняемости эмульсионных слоев, которое, однако, не идет ни в какое сравнение с очень большим эффектом, наблюдавшимся в вакууме. Кроме того, стабилизирующее действие осушителей в отличие от вакуума было плохо воспроизводимым и неоднородным даже в пределах площади одного образца.

В последующих опытах для более точного разделения влияния кислорода и влаги в откачивающую установку были внесены некоторые изменения. К ней присоединялся сосуд, содержащий 4 л полностью обезгаженной до начала опыта воды (проверяли по прекращению выделения пузырьков), и U-образный манометр. Стеклоампулу с пленкой подвергали откачке до остаточного давления 0,01 мм рт. ст.; после этого соединяли (при помощи крана) ампулу с сосудом с водой. Медленно, только за счет испарения, происходило заполнение ампулы водяными парами. Когда (по манометру) достигали давления 8 мм рт. ст., т. е. давления, которому соответствует относительная влажность 54% при 23° С, сосуд перекрывали и производили откачку ампулы. Таким образом, в ампуле оказывались только водяные пары, так как кислород не содержался ни в воде, ни в объеме ампулы, в которой остаточное давление было в 800 раз меньше до начала поступления паров, чем после его окончания. Количество влаги в ампуле вполне соответствовало тому, которое содержится в воздухе при нормальных условиях хранения.

Опыты показали, что практически ход падения светочувствительности пленок, находившихся в ампулах с водяным паром, идентичен таковому для пленок, бывших на воздухе, и что среди компонентов окружающей атмосферы именно водяные пары играют главную роль в нестойкости инфрахроматических сенсибилизаторов, а улучшение сохраняемости в случае применения осушителей являлось прямым результатом удаления (вероятно, весьма неполного) этого компонента из воздуха.

В дальнейшем были поставлены опыты, позволившие непосредственно изучить влияние кислорода и выяснить, почему вопреки ожиданиям в только что описанных опытах влияние кислорода никак не сказалось.

Были взяты две пары образцов несенсибилизированных пленок. В каждой паре один образец хранился в вакууме, а другой на воздухе. Для разных сроков хранения были вычислены значения величины  $\epsilon^* = S^{\text{вак}}/S^{\text{возд}}$ .

Данные, приведенные на рис. 5, показывают, что хранение в вакууме несколько улучшает сохраняемость и в этом случае, по крайней мере при длительных сроках хранения, хотя по сравнению с инфрахроматическими пленками несенсибилизированные стабилизируются сравнительно мало. При хранении тех же пленок над силикагелем или хлоридом кальция никакого улучшения стабильности обнаружено не было, т. е.

влаги в данном случае не является причиной ухудшения сохраняемости и ее действие следует связать прежде всего с реакциями сенсибилизирующих красителей.

Прямым продолжением этих опытов явились опыты, в которых мы пытались получить ответ на два вопроса: будет ли кислород влиять на сохраняемость несенсибилизированных пленок и будет ли обнаруживаться действие кислорода на эти пленки в обезгаженной среде? Как оказалось, по мере увеличения давления кислорода (до 20 ат) и времени хранения (до 30 суток) наблюдается некоторое снижение светочувствительности, не превышавшее, однако, 20%. Присутствие свежепрокаленного силикагеля в автоклаве с кислородом во время хранения не повлияло на этот эффект. Таким образом, можно все же говорить об определенном влиянии кислорода на центры чувствительности эмульсионных кристаллов.

В дальнейшем было проведено сопоставление сохраняемости слоев одной и той же эмульсии с инфрахроматическим сенсибилизатором и без него при хранении в атмосфере кислорода (давление 3800 мм рт. ст.), на воздухе и в вакууме. При этом обнаружено следующее (рис. 6).

1. При наличии в слое инфрахроматического сенсибилизатора падение светочувствительности при хранении на воздухе очень значительно, как и следовало ожидать из всего изложенного выше. Это падение относится к общей светочувствительности, но является результатом почти полной потери добавочной светочувствительности, т. е. значительным сокращением активной спектральной области при испытании пленок после хранения.

2. Хранение инфрапленки в вакууме сообщает ей стабильность того же порядка, что и для несенсибилизированной пленки, хранившейся в аналогичных условиях. Такой эффект возникает вследствие исключения с нестойкостью красителя.

3. Между стабильностью несенсибилизированной пленки в вакууме и стабильностью ее на воздухе наблюдается различие, хотя и небольшое по величине, в начальной стадии хранения. Это различие, как можно думать, представляет собой в чистом виде кислородный эффект, так как водяные пары в воздухе, согласно предыдущему, на эту пленку практически не действуют.

К представленным на рис. 6 данным следует теперь присоединить данные для тех же пленок в атмосфере кислорода. Примем за меру воздействия окружающей газообразной среды на инфрапленку время  $t$ , за которое чувствительность ее упадет до 30% от исходной. Как оказывается,

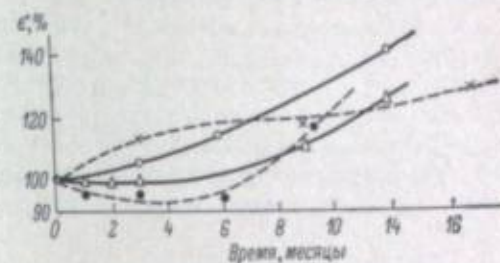


Рис. 5. Изменение величины  $\epsilon^*$  со временем хранения для группы оптико-несенсибилизированных пленок.

Хранение: в вакууме (---), на воздухе (—).

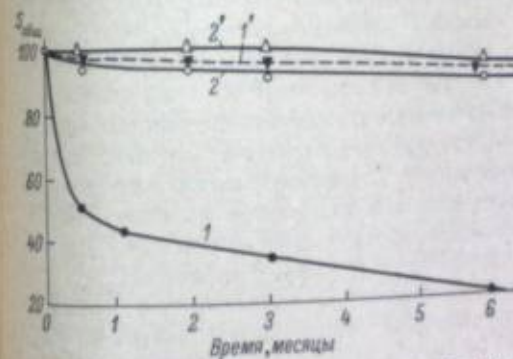


Рис. 6. Кинетика старения слоев на воздухе (1 и 2) и в вакууме (1' и 2').

1, 1' — инфрахроматический слой; 2, 2' — оптико-несенсибилизированный слой.

в автоклаве это происходит за 48 час. На воздухе же при нормальных условиях (парциальное давление кислорода 167 мм рт. ст.)  $t \approx 2$  мес., а при хранении в условиях остаточного давления  $\approx 0.01$  мм рт. ст. (парциальное давление кислорода 0.002)  $t \approx 2$  года. С хорошим приближением эти значения  $t$  соответствуют линейной убывающей зависимости логарифма  $t$  от давления кислорода, т. е.  $t$  можно считать убывающей экспоненциальной функцией давления кислорода.

Такой ход зависимости  $t$  от давления позволяет понять, почему в атмосфере кислорода даже при небольших давлениях старение протекает весьма быстро, тогда как на воздухе эффект действия кислорода оказывается нередко малым и неразличимым на фоне эффекта, связанного с присутствием водяных паров. Следует еще указать, что в специально поставленных нами опытах была доказана независимость  $t$  от присутствия в атмосфере азота и других химически неактивных компонентов.

### Влияние окружающей газообразной среды во время фотолиза

Еще в 1949 г. в наших исследованиях по влиянию вакуума и состава атмосферы на сохраняемость эмульсионных слоев мы выдвинули предположение, что во время хранения оптически-сенситивированных слоев происходит окисление красителя, в результате чего он превращается в десенсибилизатор. Не касаясь сейчас правильности этого предположения, о чем речь пойдет ниже, можно ожидать в качестве следствия из него, что окисление может иметь место и во время фотолиза в эмульсии, например путем бромирования красителя.

В литературе по этому вопросу данные немногочисленны. В работе [3] было обнаружено, что действие известного десенсибилизирующего красителя — пинакриптола зеленого — значительно снижается при экспонировании в вакууме, т. е. присутствие кислорода из воздуха является необходимым условием для эффективной десенсибилизации. В опытах Бэкстрёма [4] по экспонированию различных типов эмульсионных слоев в вакууме результаты оказались противоречивыми и не поддающимися интерпретации: в одних случаях получаемая плотность почернения была в вакууме большей, чем на воздухе, тогда как в других случаях имело место обратное. Ванслоу, Квирк и Каролл [5] обнаружили, что результаты замены кислорода азотом в окружающей атмосфере во время экспонирования слоев, содержащих десенсибилизирующие красители, сугубо индивидуальны не только по величине, но и по знаку эффекта.

Ни в одной из приведенных работ нет данных, относящихся к старению слоев или к механизму действия окружающей газообразной среды на красители, присутствующие в эмульсионном слое. Между тем, если учесть полученные выше результаты, такие данные могли бы оказаться весьма существенными. В частности, представляет интерес, имеется ли аналогия между поведением слоев, десенсибилизирующихся в ходе старения, и слоев, заведомо содержащих десенсибилизаторы с самого начала (например, феносафранин или пинакриптол зеленый, введенные в опытах работы [3]). Интересно также, имеется ли различие в действии кислорода при экспонировании свежесготовленных эмульсионных слоев с сенситивизатором и слоев, длительно хранившихся в естественных условиях и накопивших, как мы предположили, значительное количество десенсибилизатора.

Для получения ответов на поставленные вопросы мы провели ряд опытов по сопоставлению результатов экспонирования одних и тех же слоев в вакууме и на воздухе. Для экспонирования в вакууме был построен специальный вакуумный ящик (рис. 7) с смонтированным в верхнюю крышку стеклом (1). Ящик имеет подвижной столик (2) для размещения

фотоматериала с наложенным на него ступенчатым клином; при зарядке ящика фотоматериалом крышка снята. После зарядки ящик закрывали крышкой с резиновым уплотнением. (Мы считаем, что резиновое уплотнение вполне обеспечивает достаточную герметизацию объема вокруг эмульсионного слоя). После этого производили откачку рабочего объема через шланг (3). Когда достигнут нужный вакуум, столик с фотоматериалом и клином поднимали внутри ящика — для чего имеется выведенный наружу рычаг (4) на валу — до упора в стекло крышки. После этого осуществляли экспонирование, причем роль затвора играет съемная закладка (5), расположенная поверх стекла. Источником света служила лампа накаливания, установленная на расстоянии 0.5 м от стекла; время экспонирования, задаваемое вручную, составляло 10 сек. Давление воздуха во время экспонирования обычно выбирали 0.05 мм рт. ст. и контролировали манометром Маклеода.

Техника проведения опытов была следующей. В вакуумный ящик помещали одновременно две инфракрасные пленки формата  $9 \times 12$  см. Одну из них, завернутую в черную неактивную бумагу, помещали под другой, ничем не прикрытой, кроме клина. Пленки выдерживали в вакууме 30 мин., затем верхнюю из них экспонировали, вскрывали ящик, вынимали верхнюю пленку, удаляли черную бумагу со второй пленки и экспонировали ее в том же ящике, но без откачки. Таким образом, одинаковыми были не только условия экспонирования двух сравниваемых пленок, но и их вакуумирование, приводившее к удалению влаги и других летучих веществ из эмульсионного слоя; различия состояли только в присутствии или отсутствии воздуха во время экспонирования. Разумеется, обе пленки проявляли одновременно.

Опыты были проведены со свежеприготовленными инфракрасными пленками и с теми же пленками, но после 6-месячного хранения на воздухе, когда они сохранили всего 40% исходной светочувствительности. Ни в том, ни в другом случае различий между результатами экспонирования на воздухе и в вакууме не наблюдали, т. е. продукт разрушения десенсибилизирующего красителя не обнаружил сходства с десенсибилизаторами, применявшимися в опытах работы [3]. Этот продукт, отсутствующий в свежеприготовленных пленках, ничем также не повлиял на фотолиз в состарившихся пленках, где его количество заведомо должно быть немалым. Поэтому та простая гипотеза, с которой мы начали этот раздел, едва ли может служить достаточным объяснением ускоренного старения слоев с красителем в присутствии кислорода.

### Хранение эмульсионных слоев в атмосфере инертных газов

Можно ожидать, что замена воздуха инертным газом будет способствовать улучшению сохраняемости эмульсионных слоев хотя бы потому, что инертный газ не будет взаимодействовать ни с сенситивизирующими красителями, ни с центрами чувствительности и, следовательно, не даст тех эффектов, которые были выявлены выше. Соответствующие опыты были проведены на инфракрасных пленках, а в качестве газообразной среды были использованы аргон и неон; кроме того, использовались

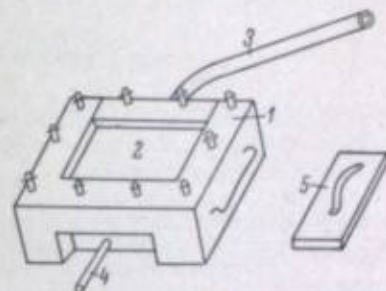


Рис. 7. Эскиз ящика для экспонирования эмульсионных слоев в вакууме.

другие газы, химически неактивные по отношению к фотоэмульсионному слою, в частности — азот и углекислый газ.

Исследуемые пленки помещали в обычные ампулы, воздух из них откачивали до остаточного давления 0.01 мм рт. ст., после чего производили

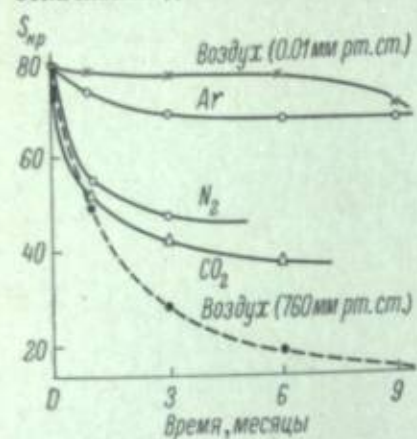


Рис. 8. Кинетика старения типичной инфрахроматической пленки в различных газах.

даже по сравнению с хранением на воздухе, не говоря уже о хранении в вакууме. Таким образом, вакуумное хранение остается наилучшим способом достижения высокой стабильности сенсibilизированных красителями слоев.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. E. Russell, L. A. Jones, Патент США 2 256 356 от 16 IX 1941; англ. патент 844 479.
- [2] T. D. Smith, J. Photogr. Sci., 1953, 1, 138.
- [3] M. Blau, H. Wambacher, Z. wiss. Photogr., 1934, 33, 191; 1935, 34, 253.
- [4] H. Bäckström, Z. Naturforsch., 1951, 6a, 377.
- [5] W. Vanselow, R. Quirk, B. H. Carroll, Sci. ind. photogr., 1952, 23, 44.

наполнение ампул тем или иным из перечисленных газов и отпайку. Типичный пример получившихся при этом результатов приведен на рис. 8. Данные для хранения в атмосфере неона, отсутствующие на этом рисунке, вполне совпадают с данными для аргона. Хотя хранение в инертных газах оказалось достаточно удовлетворительным по достигнутой степени стабилизации, хранение в вакууме неизменно давало лучшие результаты. Можно думать, что причиной такого различия являются вредные примеси, содержащиеся в инертных газах, прежде всего кислород и пары воды. Что же касается азота и углекислого газа, то полученные в атмосфере этих газов результаты не могут быть сочтены практически приемлемыми

А. С. ХЕЙНМАН, В. П. ДОНАТОВА

### СТАРЕНИЕ ИНФРАХРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЕВ И ДЕСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

Известно, что светочувствительность высокочувствительных инфрахроматических слоев довольно быстро падает в начальный период хранения в естественных условиях и еще быстрее — при повышенном давлении кислорода [1—4]. Различные авторы [1, 3, 5] высказывали по этому поводу предположение, что красители служат катализаторами окисления центров чувствительности кислородом воздуха. Однако, как было нами показано, такое объяснение не согласуется с некоторыми экспериментальными данными. Мы пришли к выводу [2, 6—8], что старение в основном обусловлено не окислением центров, а образованием в фотографическом слое продукта соединения красителя с кислородом, причем этот продукт является более эффективным десенсибилизатором, чем сам краситель. В результате его образования падает как собственная, так и добавочная светочувствительность. В этом объяснении десенсибилизатор понимается как акцептор фотоэлектронов; такая точка зрения в настоящее время наиболее обоснованна [9, 10].

Излагаемая ниже работа имела целью получить новые данные в подтверждение нашей гипотезы о механизме старения. В основе опытов, поставленных в этой работе, лежала следующая идея: для десенсибилизаторов очень характерен так называемый эффект Капри-синего [10, 11], и если он будет возникать в процессе старения, то тем самым образование десенсибилизатора будет доказано.

Классический эффект Капри-синего для применявшейся нами исходной эмульсии (ее характеристики приведены далее) изображен на рис. 1. Он состоит в том, что при повышении концентрации десенсибилизатора или красителя-сенсibilизатора, обладающего десенсибилизирующими свойствами, сначала наблюдается не уменьшение, а значительное повышение поверхностной собственной чувствительности ( $S_{пос}$ ) химически не созревшей эмульсии, обладающей в отсутствие десенсибилизатора малой  $S_{пос}$ . При этом рост  $S_{пос}$  больше для больших плотностей десенсибилизатора, чем для малых. При дальнейшем увеличении концентрации десенсибилизатора наблюдается падение  $S_{пос}$ , которое для малых плотностей начинается всегда при меньших концентрациях красителя, чем для больших плотностей; в результате этого растет коэффициент контрастности. Рост  $S_{пос}$  сопровождается падением внутренней чувствительности ( $S_{вн}$ ), почти одинаковым для всех плотностей.

Тамура и Хада [10] объясняют рост  $S_{пос}$  тем, что в отсутствие эффективных поверхностных центров чувствительности, как это имеет место для несозревших эмульсий, мелкие агрегаты молекул пинакриптола

зеленого или другого красителя сами служат центрами чувствительности, т. е. акцепторами электронов. С увеличением концентрации красителя возникают более крупные агрегаты, и акцентированные ими электроны получают возможность мигрировать по агрегату и рекомбинировать с положительными дырками, захваченными на поверхности кристалла под агрегатом, что и приводит к падению  $S_{\text{max}}$ . Если же на поверхности уже имеются эффективные центры чувствительности, то краситель может только понижать  $S_{\text{max}}$ , конкурируя с этими центрами или вызывая ре-

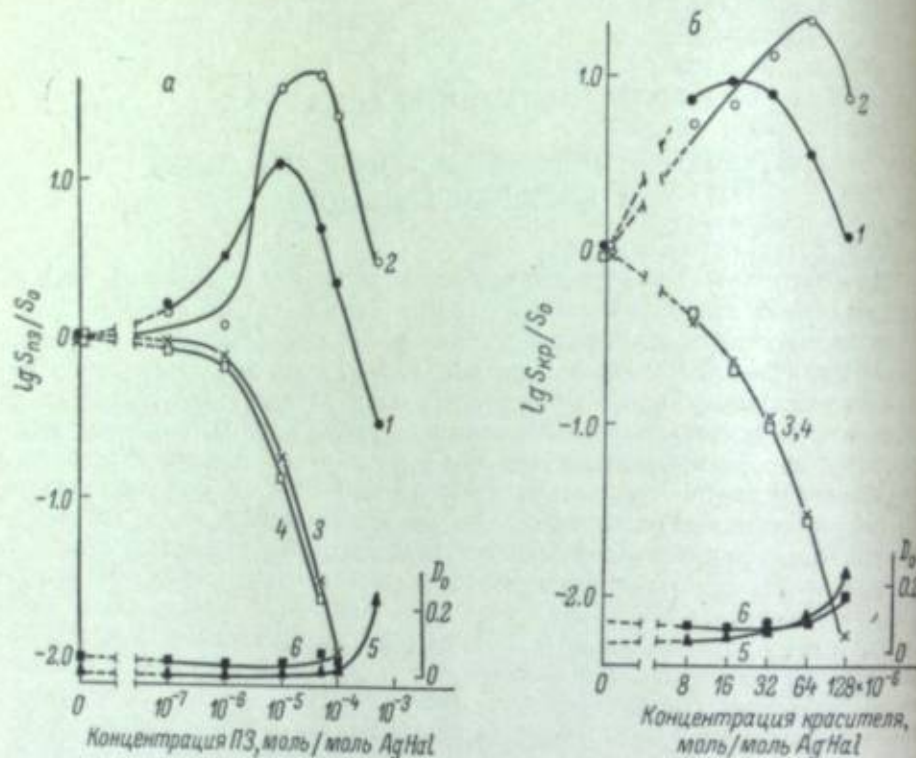


Рис. 1. Эффект Капри-синего для красителя пинакриптола зеленого (а) и красителя — инфрахроматического сенсibilизатора (б) при поверхностном (кривые 1, 2, 5) и внутреннем (кривые 3, 4, 6) проявлении.

По критериям:  $0.2 + D_0$  — кривые 1, 3;  $0.55 + D_0$  — кривые 2, 4;  $D_0$  — кривые 5, 6.  
 $S_0$  и  $S_{03}$  — чувствительности в отсутствие и в присутствии красителя пинакриптола зеленого.  
 $S_{03}$  — чувствительность в присутствии инфрахроматического красителя.

комбинацию. Во всех случаях увеличение захвата электронов на поверхности кристалла, независимо от их дальнейшей судьбы, приводит к падению  $S_{\text{max}}$ .

Исходя из нашего объяснения старения инфрахроматических слоев, можно было ожидать, что при хранении несозревшей эмульсии, содержащей трикарбоцианиновый краситель, к десенсибилизирующему действию этого красителя будет добавляться еще более сильное десенсибилизирующее действие продукта его взаимодействия с кислородом. Следовательно, на эффект Капри-синего, обусловленный исходным красителем (рис. 1, б), будет накладываться эффект Капри-синего, обусловленный образующимся десенсибилизатором. Это должно привести к росту накопленного в слое десенсибилизатора, а затем к ее падению (по мере все большего накопления десенсибилизатора).

## Методика исследования

Для наших опытов был выбран краситель 3,3'-диэтилтиазолиотрикарбоцианиниодид; вызываемое им старение типично для действия многих трикарбоцианинов. Условия проведения опытов определялись следующими соображениями.

Прежде всего было проверено, не влияет ли присутствие красителя или пинакриптола зеленого (использованного нами для сравнения) на кинетику поверхностного или внутреннего проявления. Было установлено, что даже максимальные использованные в работе концентрации красителей не влияют на результаты поверхностного и внутреннего проявления при всех временах от 8 до 40 мин. Таким образом, при выборе времен проявления мы могли исходить только из требований полноты проявления и минимума вуали и указанные далее времена являются оптимальными именно с этой точки зрения. В ходе хранения слоев кинетика их проявления не изменялась.

При больших концентрациях красителя часть его может оказаться в желатине. Мы опасались, что в атмосфере кислорода эта часть изменит окраску и создаст фильтровый эффект в области собственной чувствительности, что приведет к кажущемуся падению  $S$ . Для проверки этого желатиновые слои, содержащие краситель, хранили в атмосфере кислорода вместе с исследуемыми фотоземulsionными слоями и периодически проводили экспонирование образцов оптически-несенсибилизированной эмульсии за синим фильтром BG-12 Шотта и окрашенным желатиновым слоем. Ни в одном случае фильтровый эффект не был обнаружен. Правда, при хранении в атмосфере кислорода краситель частично обесцвечивался, но никаких новых максимумов поглощения в области пропускания фильтра BG-12 не возникало.

Так же как и в нашей прежней работе [8], для акцентирования галогенида мы вводили в эмульсию пирокатехин в количестве  $10^{-2}$  моль/моль  $\text{AgHal}$ . Это было необходимо потому, что, по нашим данным (как и по данным Тамура и Хада [10] и Ленинга [12]), разнообразные акцепторы галогена — нитрит натрия, глицин, пирокатехин — сильно увеличивают плотности изображения при поверхностном проявлении оптически-несенсибилизированной, химически несозревшей эмульсии и лишь слегка (на 10—15%) понижают плотности при внутреннем проявлении. Однако красители, в том числе и использованные в наших опытах, также являются эффективными акцепторами галогена; следовательно, повышение плотностей в эффекте Капри-синего может объясняться не только электроноакцепторными, но и галогенакцепторным действием красителя. Хотя Тамура и Хада привели ряд аргументов в пользу того, что основную роль играет именно электроноакцепторная способность, но в своих опытах они не разделяли эти два эффекта. Мы наблюдали по явление соляризации и сильную деформацию характеристических кривых в отсутствие акцептора галогена; введение же пирокатехина в указанном выше количестве обеспечивало полное акцентирование галогена и позволяло наблюдать эффект Капри-синего в чистом виде. Вместе с тем, по нашим данным, пирокатехин не оказывал влияния на скорость старения, а следовательно, и не искажал результаты.

Непосредственный ход опытов был таким.

1. В конце физического созревания амниачной  $\text{AgBr}$  (I)-эмульсии (3 мол. %  $\text{AgI}$ ,  $d=0.8$  мк) от нее отделяли твердую фазу и добавляли к последней инертную желатину, содержащую ста-соль ( $4.5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль  $\text{AgHal}$ ). Для такой эмульсии значения  $p\text{Br}$  и  $p\text{H}$  составляли 2.5 и 6.5. Перед поливом во всю эмульсию вводили пирокатехин

( $10^{-2}$  моль/моль AgHal), а затем сенсibilизирующий краситель или пинакриптол зеленый.

2. Политые пластинки после быстрой сушки хранили при  $0^\circ\text{C}$  с постоянным контролем  $S_{\text{max}}$ . Старение в атмосфере кислорода проводили при избыточном давлении 20 атм, относительной влажности 60% и температуре  $21^\circ\text{C}$ .

3. Экспонирование вели за синим светофильтром BG-12 Шотта толщиной 2.3 мм с максимумом пропускания  $\sim 400$  мкм и при выдержке 20 сек. В этом случае при режимах проявления, указываемых ниже, исходная эмульсия, не содержащая красителя, характеризовалась значениями  $S_{\text{max}}$  по критериям  $0.2 + D_0$  и  $0.85 + D_0$  0.10 и 0.0015. Значения  $S_{\text{max}}$  по тем же критериям составляли 9.3 и 3.3.

4. Для проявления использовали: поверхностный метол-аскорбиновый проявитель (время проявления 16 мин.); поверхностный окислитель состава  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (10 г/л) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 мл/л) (время окисления 10 мин., перед окислением 10-минутная промывка); внутренний метол-гидрохиноновый проявитель, в который перед проявлением добавлялось 10 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (время проявления 24 мин.). Все операции вели при температуре  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

### Обсуждение полученных результатов

Для интерпретации результатов, представленных на рис. 2, следует учесть наши прежние данные, что в азоте [8] и аргоне, содержащих следы кислорода,  $S_{\text{max}}$  и  $S_{\text{min}}$  изменяются мало; следовательно, изменение  $S_{\text{max}}$  и  $S_{\text{min}}$  на рис. 2 вызвано именно кислородом.

Кривые старения на рис. 2 типичны для картины действия десенсибилизатора в эффекте Капри-синего. Поэтому наблюдаемый эффект можно объяснить образованием продукта взаимодействия красителя с кислородом (условно обозначим его  $\text{Kp} \cdot \text{O}_2$ ), который десенсибилизирует более эффективно, чем исходный краситель. Отметим некоторые особенности наблюдавшихся нами явлений.

Прежде всего, при малых концентрациях красителя (кривые 2 и 3 рис. 2, а) образование  $\text{Kp} \cdot \text{O}_2$  приводит к росту  $S_{0.2}$  и особенно  $S_{0.85}$ . При дальнейшем увеличении концентрации (кривые 4, 5, 6) падение  $S_{0.2}$  сопровождается сначала ростом, а затем (после образования достаточного количества  $\text{Kp} \cdot \text{O}_2$ ) падением  $S_{0.85}$ . Независимо от того, растет или падает  $S_{\text{max}}$  и по какому критерию она определяется, всегда наблюдается падение  $S_{\text{min}}$ , достаточно близкое по величине во всех случаях (рис. 2, б). Все перечисленные признаки характерны для эффекта Капри-синего, как уже отмечалось выше. Через 5–6 суток хранения достигается состояние, близкое к равновесному как для  $S_{\text{max}}$ , так и для  $S_{\text{min}}$ .

Далее, при  $P_{\text{O}_2}$  равном парциальному давлению кислорода в атмосфере (0.21 атм) и при концентрации красителя  $8 \cdot 10^{-6}$  моль/моль AgHal, т. е. в условиях, когда образуется заведомо мало  $\text{Kp} \cdot \text{O}_2$ , падение  $S_{\text{max}}$  вообще отсутствует. Однако, если концентрация исходного красителя высока и десенсибилизирующее действие изначально с самого начала, то образование нового десенсибилизатора  $\text{Kp} \cdot \text{O}_2$  сказывается меньше, чем в случае незначительных исходных концентраций; именно этим объясняется систематическое понижение максимума на кривых  $\lg(S_t/S_{t=0}) = f(t)$  при переходе от кривой 2 к 6.

Наконец, следует отметить, что из рис. 1, б и 2, а отчетливо видно падение величины  $S_{\text{max}}$ , соответствующей равновесному состоянию реакции  $\text{Kp} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Kp} \cdot \text{O}_2$ , с увеличением концентрации исходного красителя.

Результаты, аналогичные приведенным, были получены также в опытах с красителем 3,3'-диэтилтетракарбониланилином.

Полученные нами данные нельзя объяснить восстановительной сенсibilизацией на поверхности кристаллов, например по реакции  $\text{Kp} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{OxKp} + \text{Ag}^0$ , так как, во-первых, вуаль при хранении не изменяется и, во-вторых, в этом случае присутствие кислорода не ускорило бы восстановления ионов  $\text{Ag}^+$ . Следует отметить, что в работе Тамура и Хада [10] с несозревшими эмульсиями, содержащими полиметиновые красители, не учитывалось быстрое изменение  $S_{\text{max}}$  при хранении слоев на воздухе. Это могло привести к значительным ошибкам.

О природе продукта  $\text{Kp} \cdot \text{O}_2$  пока можно высказать лишь предварительные соображения. Для этого существенны некоторые результаты

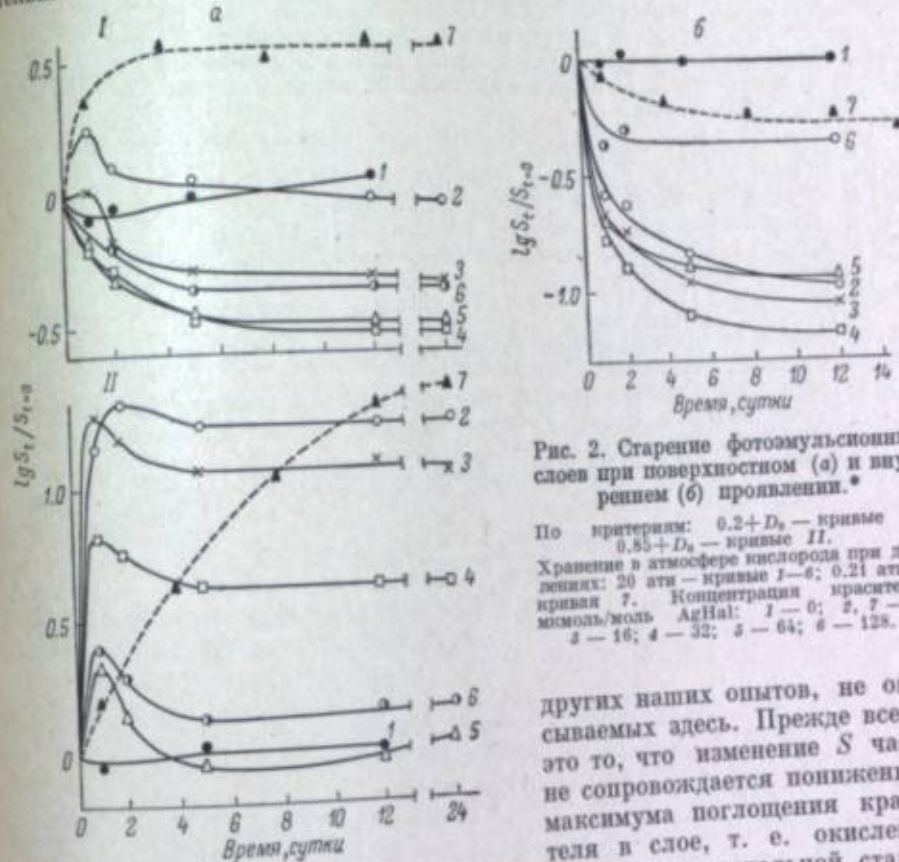


Рис. 2. Старение фотоэмульсионных слоев при поверхностном (а) и внутреннем (б) проявлении.\*

По критериям:  $0.2 + D_0$  — кривые I;  $0.85 + D_0$  — кривые II. Хранение в атмосфере кислорода при давлении: 20 атм — кривые 1–6; 0.21 атм — кривая 7. Концентрация красителя, моль/моль AgHal: 1 — 6; 2, 7 — 8; 3 — 16; 4 — 32; 5 — 64; 6 — 128.

других наших опытов, не описываемых здесь. Прежде всего, это то, что изменение  $S$  часто не сопровождается понижением максимума поглощения красителя в слое, т. е. окисление

красителя не обязательно; существенно также, что на начальной стадии старения удаление кислорода при сохранении постоянной влажности приводит к значительному восстановлению исходной.

Известно, что кислород обратимо влияет на фотопроводимость [14], темновую проводимость [15] и электронный парамагнитный резонанс [16] слоев или кристаллов красителей различных классов, в том числе и циановых. В тех же работах [14–16] показано, что адсорбированный кислород ведет себя как акцептор электронов по отношению к красителю, а в работе [16] доказано, кроме того, что кислород образует с фталоцианином  $\text{Mg}(\text{PcMg})$  молекулярный комплекс с переносом заряда —  $\text{PcMg}^+\text{O}_2^-$ . Все перечисленные выше данные дают основание предполагать, что и при хранении фотоэмульсионных слоев, содержащих полиметиновые красители с достаточно высокой электронной поляризуемостью и таким потенциалом ионизации [17], также образуются комплексы с переносом

\* В случае рис. 2, б кривые по критериям  $0.2 + D_0$  и  $0.85 + D_0$  совпали и поэтому не показаны по отдельности.

заряда типа  $Kr \cdot O_2$ , служащие десенсибилизаторами. Поскольку потенциал полувольты восстановления кислорода более положительный, чем для красителей [10], то, следовательно,  $Kr \cdot O_2$  является более эффективным акцептором электронов, чем сам краситель.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. М. Соловьев, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 19
- [2] А. С. Хейнман, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1960, 5, 297.
- [3] К. С. Лялик, З. Л. Петрушкина, В. Ф. Номоконова, Н. Г. Расторгуев, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 178.
- [4] Справочник «Kodak Plates and Films for Science and Industry», 1967.
- [5] А. В. Борин, М. В. Мишакова, Тр. НИКФИ, вып. 37, 1960, 95.
- [6] А. С. Хейнман, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, 6, 142.
- [7] А. С. Хейнман, В. П. Донатова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1963, 8, 376.
- [8] А. С. Хейнман, В. П. Донатова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1966, 11, 219.
- [9] S. Dähne, Z. wiss. Photogr., 1965, 59, 113.
- [10] M. Tamura, H. Noda, Photogr. Sci. a. Engng., 1967, 11, 82.
- [11] H. Lürro-Sramer, Z. wiss. Photogr., 1931, 30, 241.
- [12] E. E. Loening, в кн.: «Fundam. Mechanisms of Photogr. Sensitivity», ed. Butterworth, L., 1951, 126.
- [13] C. E. K. Mees, T. H. James. The theory of photographic process. Ed. Macmillan, N. Y., 1966, 261.
- [14] H. Meier, Die Photochemie organischer Farbstoffe. Verl. Springer, Berlin-Gött.-Heid., 1963, 173.
- [15] В сб.: Органич. полупроводники, Изд. АН СССР, М., 1963, 158.
- [16] Э. Г. Шароян, Н. Н. Тихомирова, Л. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, 1964, 5, 697.
- [17] T. Tani, S. Kikuchi, Photogr. Sci. a. Engng., 1967, 11, 129.

В. Л. ЗЕЛИКМАН, В. А. ДМИТРИЕВА, Е. Б. КОНДРАТЬЕВА,  
Л. Д. СЕВЕРИНОВА

#### ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ ВЫСОКОЗАДУБЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ

Желатина, являясь хорошей коллоидной средой для синтеза и полива фотографических эмульсий, в то же время не полностью обеспечивает необходимые эксплуатационные свойства готового эмульсионного слоя. В частности, последний склонен к размягчению и склеиванию при высоких температурах и влажностях. Кроме того, в процессе химико-фотографической обработки слой сильно набухает, что может привести к его деформации; он становится также очень чувствительным к механическим воздействиям и не обладает достаточной термостойкостью [1].

Задача резкого улучшения физико-химических свойств желатинового эмульсионного слоя фотокиноплёнок приобрела за последние годы особое значение в связи с развитием скоростных процессов обработки и распространением различных специальных условий их использования [2]. Главнейшим путем такого улучшения физико-химических свойств эмульсионного слоя является дубление, в результате которого повышается термостойкость и прочность слоя при химико-фотографической обработке и понижается его набухаемость, что облегчает сушку.

Под дублением желатины, а также фотографической эмульсии понимают, как известно, процесс, приводящий, во-первых, к более слабому набуханию ее в воде и в водных растворах и, во-вторых, к повышению так называемой температуры плавления [1]. При этом к дублению предъявляется ряд требований: интенсивность задубливания не должна заметно возрастать при хранении светочувствительного материала; дубление не должно неблагоприятно влиять на светочувствительность и другие фотографические свойства во время хранения; оно не должно усложнять процесса обработки и приводить к ретикуляции [1] эмульсионного слоя и т. д.

В связи с развитием черно-белой и цветной кинематографии, созданием различных методов формирования фотографического изображения, основанных на придании желатине различной степени растворимости (гидротиния, фотомеханические процессы, метод карбро и др.), использованием кинофотоплёнок в тропических условиях, развитием скоростных процессов обработки дубление получило широкое распространение в химико-фотографической и полиграфической промышленности, что нашло также свое отражение и в интенсивной разработке теории этого процесса. В настоящее время общепризнанным является «мостичное» представление о химизме завершающей стадии процессов дубления, что делает их родственными процессам вулканизации [3, 4] и позволяет рассматривать их на основе представлений, развитых Папковым [5, 6]. В концентриро-

ванных растворах желатины дубление приводит в основном к образованию прочных межмолекулярных мостиков, т. е. к процессу, подобному вулканизации [7], в то время как в разбавленных растворах — преимущественно к образованию внутримолекулярных связей, в результате чего вязкость не возрастает, а остается без изменения или даже понижается [8]; последнее используется при диффузионных методах дубления [26, 27].

Представлением об образовании мостичных связей, «сшивающих» полипептидные цепи макромолекул желатины друг с другом по линии их активных групп (амино-, карбоксильных, гидроксильных и других групп) при помощи полифункциональных веществ или так называемых дубителей, вполне возможно объяснить экспериментально наблюдаемые сложные изменения свойств желатины при дублении и все вытекающие отсюда эффекты [9]. Дубление приводит, например, к уменьшению деформации и усадки, к повышению химической и ферментативной устойчивости и к влиянию на процессы химико-фотографической обработки, выражающемуся в изменении кинетики этих процессов и в увеличении фотометрического эквивалента, а также к влиянию на регрессию скрытого изображения и на сохраняемость [9—13]. Дубление может также применяться и как способ изготовления «тонкослойных» кинофотоматериалов с низким содержанием желатины [14].

По этим причинам, и особенно в связи с уже упоминавшимся расширяющимся применением скоростных процессов обработки различных светочувствительных пленок (рентгеновских, кино-, авиа- и др.) [2], вопросы старения и сохраняемости эмульсионных слоев высокозадубленных пленок — как в отношении их фотографических свойств, так и в отношении физико-химических показателей степени их задубленности — приобретают особый интерес. Однако исследован этот вопрос пока явно недостаточно.

Данное сообщение имеет целью в какой-то степени восполнить этот пробел. Оно посвящено исследованию влияния степени задубленности эмульсионных слоев, полученных главным образом на безаммиачных негативных эмульсиях средней зернистости, на фотографические свойства и физико-химические показатели в начальный период хранения (один месяц), а в некоторых случаях и при более длительных сроках (до двух лет).

#### Методика исследования

Дубление осуществляли хромацетатом  $2[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , формалином  $\text{H}_2\text{CO}$  и симметричным трехфункциональным триазиновым дубителем ДУ-801, представляющим собой гекса-гидро-1,3,5-триакрилоил-триазин-1,3,5, или сочетанием этих дубителей. Во всех случаях дубление активировали флороглюцином  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и этиленгликолем  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Степень задубленности эмульсионного слоя характеризовали температурой плавления ( $T_{\text{пл}}^{\text{м.с}}$ ) в щелочно-сульфитном растворе с pH 12 (см. ниже) и продолжительностью выдерживания ( $t_{\text{выд}}$ ) эмульсионного слоя до начала плавления в том же кипящем растворе, а также набухаемостью ( $Q$ ) и адгезионной прочностью ( $P_{90\%}$ ), определяемыми после цикла химико-фотографической обработки при температуре  $80^\circ\text{C}$ .

Существующая в настоящее время методика определения  $T_{\text{пл}}$  эмульсионного слоя не соответствует условиям его обработки, а к интенсивно задубленным пленкам она вообще неприменима, так как для них  $T_{\text{пл}}$  фактически всегда выше  $100^\circ\text{C}$  и поэтому вообще не может быть определена в воде. Предложенные методы определения  $T_{\text{пл}}$  эмульсионных слоев в воде при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  в запаянных капиллярах [15] или в авто-

клавах при повышенном давлении [16] пока не нашли широкого применения ввиду их громоздкости и сложности. Кроме того, определенная таким путем величина  $T_{\text{пл}}$  выше  $100^\circ\text{C}$  в воде, как и  $T_{\text{пл}}$  до  $100^\circ\text{C}$  (см. ниже), может не коррелировать с  $T_{\text{пл}}$  в практических условиях форсированной обработки пленок в высокощелочных проявителях, т. е. может не характеризовать действительную задубленность слоя при скоростной обработке.

По этой причине для оценки степени задубленности интенсивно задубленных слоев по  $T_{\text{пл}}$  в данной работе вместо воды был применен щелочно-сульфитный раствор с pH  $\approx 12.0$  (далее обозначаемый как раствор 1), содержащий едкий натр (1.1 г/л) и безводный сульфит натрия (50 г/л). Этот раствор кипит при  $100.7^\circ\text{C}$ . Он почти полностью воспроизводит показатели  $T_{\text{пл}}^{\text{пр}}$ , получаемые для эмульсионных слоев в некоторых типовых скоростных проявителях; соответствующий коэффициент корреляции равен 0.97 (рис. 1).

В табл. 1 приведены результаты определения  $T_{\text{пл}}$  нескольких высокозадубленных серийных промышленных фотопленок по старой методике в воде (пленки расположены в таблице в порядке возрастания времени выдерживания в кипящей воде до начала плавления) и по новой методике в щелочно-сульфитном растворе. В последнем случае выявляется четкое различие между пленками по степени их задубленности, тогда как в воде результаты неопределены и в общем одинаковы.

Таблица 1  
Физико-химическая характеристика различных типов фотопленок по  $T_{\text{пл}}$

Пленка	Толщина слоя $h$ , мк	Продолжительность выдерживания в кипящей воде, мин.	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	
			в воде	в растворе 1
Тип 13 . . . . .	30	7	>100	46
Тип 15 . . . . .	17	16	>100	41
Тип 17 . . . . .	12	50	>100	70
Тип 20 . . . . .	8	>60	>100	73
Опытная . . . . .	6	>60	>100	79

В табл. 2 приведены аналогичные данные для образцов желатиновых пленок, задубленных возрастающими количествами дубителя ДУ-801. Эти данные также подтверждают возможность дискриминации по вели-

Таблица 2  
Величина  $T_{\text{пл}}$  слоев 8%-го геля желатины в воде и щелочно-сульфитном растворе при дублении дубителем ДУ-801 (испытание после суточного хранения)

№ образца	Концентрация дубителя		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	
	в молях на 1 г желатин	в мл раствора (2%) на 1 л	в воде	в растворе 1
1	0	0	33	34
2	$2 \cdot 10^{-5}$	20	35	37
3	$4 \cdot 10^{-5}$	40	38	49
4	$8 \cdot 10^{-5}$	80	90	71
5	$1 \cdot 10^{-4}$	100	90	72
6	$1.5 \cdot 10^{-4}$	150	90	76
7	$2 \cdot 10^{-4}$	200	90	79

Таблица 3

Величина  $T_{пл}$  слоев 8%-го геля желатины в воде и щелочно-сульфитном растворе при флоро-формольном дублении (испытание после месячного дубления). Флороглюцин вводился в желатину, 1%-й раствор формалина вводился в защитный слой в количестве 40 мл/л

№ образца	Концентрация флороглюцина		$T_{пл}$ , °C	
	в молах на 1 г желатины	в мл раствора на 1 л	в воде	в растворе 1
1	0	0	37	51
2	$0.8 \cdot 10^{-5}$	10	66	50
3	$1.6 \cdot 10^{-5}$	20	70	47
4	$3.7 \cdot 10^{-5}$	40	86	41
5	$4.2 \cdot 10^{-5}$	55	86	36

чине  $T_{пл}$  образцов любой степени задубленности, в то время как в воде они дискриминируются только при малой степени задубленности.

В табл. 3 приведены данные о  $T_{пл}$  для образцов, задубленных флоро-формалином (в достаточно малой степени, еще допускающей дискриминацию по  $T_{пл}$  в воде), при переменном количестве активатора дубления —

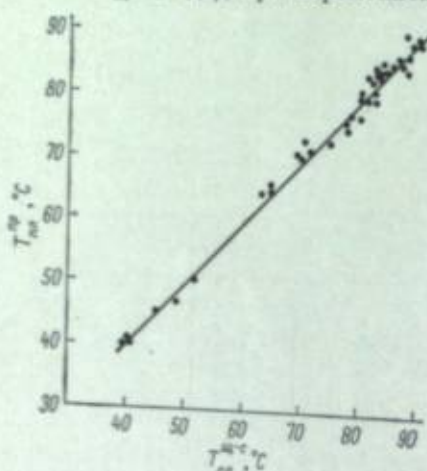


Рис. 1. Соответствие между температурами плавления в скоростном проявителе и в щелочно-сульфитном растворе для образцов пленок с разнообразными условиями дубления.

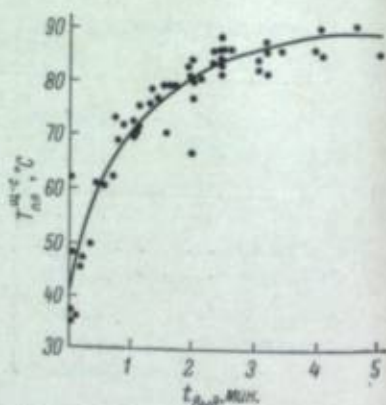


Рис. 2. Соотношения между температурой плавления в щелочно-сульфитном растворе и продолжительностью выдерживания пленки в этом же кипящем растворе до начала плавления эмульсионного слоя.

флороглюцина. Как можно видеть, в этом случае наблюдается прямо противоположное изменение  $T_{пл}$  в воде и в растворе 1; тем самым подтверждается обоснованность определения  $T_{пл}$  именно в щелочно-сульфитном растворе, воспроизводящем условия проявляющего раствора при скоростной обработке.

В том же растворе 1 определяли стойкость эмульсионного слоя, которую лучше всего характеризует величина  $t_{пл}$  (см. выше). Началом плавления при определении последней считалось помутнение слоя. Соответствующие данные, приведенные в табл. 4, показывают, что величина  $t_{пл}$  удобна для экспресс-контроля степени задубленности любого высокозадубленного кино- или фотоматериала (пленки, пластинки, бумага) и может быть использована также для быстрого приближенного графического

расчета  $T_{пл}$ . Последнее особенно ясно из рис. 2, объединяющего данные для 64 образцов разнозадубленных пленок различных типов. Между  $t_{пл}$  и  $T_{пл}$  наблюдается вполне удовлетворительная корреляция (коэффициент корреляции  $r=0.83$ ). В то же время не найдено достаточно удовлетворительной корреляции между  $T_{пл}$  и  $P_{80}$  ( $r=0.64$ ) и между  $T_{пл}$  и  $Q_{80}$  ( $r=0.70$ ). Еще более слабая корреляция ( $r=0.38$ ) наблюдается между  $P_{80}$  и  $Q_{80}$ . При одностороннем дублении зависимость между этими показателями становится более определенной (см. рис. 3 — дубление смесью формалина и ДУ-801 в присутствии ацетата хрома), но наилучшей величиной для дискриминации по задубленности, особенно при высокой за-

Таблица 4

Сравнительные оценки степени задубленности по  $t_{пл}$  в воде и щелочно-сульфитном растворе для ряда образцов промышленно изготавливаемых фотопленок

№ образца	$t_{пл}$ , сек.	
	в кипящей воде	в кипящем растворе 1
1	24	Плавится сразу
2	18	Плавится сразу
3	>3600	40
4	3000	65
5	2640	90
6	>3600	125
7	>3600	240

дубленности, остается продолжительность выдерживания.

Сенситометрические показатели определяли при длительном (до 32 мин.) проявлении в метол-гидрохиноновом проявителе УП-2 при 20°С. Оптимальные значения сенситометрических показателей выбирали при времени, соответствующем достижению максимальной светочувствительности, если при этом вуаль не превышала некоторого предельного значения (обычно 0.20); если же такая вуаль возникала до прекращения роста светочувствительности, сенситометрические показатели определяли при этом времени проявления. Указанные условия сенситометрического проявления вытекают из особенностей кинетики проявления высокозадубленных слоев в обычных проявителях.

В настоящее время в связи с переводом всего ассортимента кинофото-материалов на «тонкие» слои с низким значением  $\rho^*$  [17—23] и высокой степенью задубленности, пригодные для использования как в обычных, так и в скоростных и сверхскоростных процессах [24, 25], следует пересмотреть и уточнить методику сенситометрического испытания таких пленок и установить новые условия оценки их сенситометрических показателей, чтобы более полно характеризовать возможности пленок и при их выпуске, и при последующем хранении и использовании их потребителем. Именно с этой точки зрения следует подойти к обоснованию тех изменений, которые внесены нами в обычную методику сенситометрических испытаний применительно к случаю высокозадубленных пленок и о которых уже кратко сказано выше.

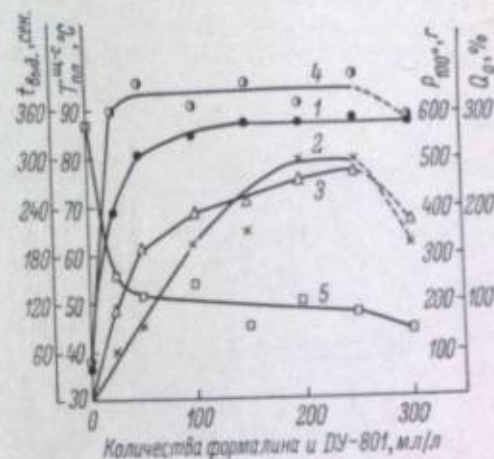


Рис. 3. Изменение физико-химических показателей эмульсионного слоя пленки при дублении смесью формалина и триазинового дубителя ДУ-801 в присутствии ацетата хрома.

1 — температура плавления в растворе; 2 — время выдерживания в кипящем растворе; 3 — прочность после цикла химико-фотографической обработки при 100°С; 4 — прочность до обработки; 5 — набухаемость (в воде) до обработки.



Известно [25], что для обычных проявителей и комнатных температур реакция восстановления серебра идет более медленно, чем диффузия проявителя в слой, — имеет место химическая кинетика процесса проявления, тогда как для скоростных проявителей и высоких температур более медленной стадией оказывается диффузия — имеет место диффузионная кинетика проявления. Следовательно, при испытании негативных высокозадубленных пленок, предназначенных для скоростной обработки, сенситометрическая оценка на заводах-изготовителях при выпуске и в ходе архивного хранения должна позволить достаточно полно выявить свойства пленок при проявлении в концентрированных высокощелочных проявителях с высокой температурой (т. е. в условиях, типичных для диффузионной кинетики), несмотря на то что само испытание ведется в обычных малоконцентрированных низкощелочных проявителях при 20° С (т. е. в условиях, типичных для химической кинетики). Поэтому методика, в которой время проявления выбирается сравнительно коротким (например, 8 мин. при 20° С), неприемлема для высокозадубленных пленок, так как дает показатели пленки в условиях явного недопроявления этих пленок и оставляет невыявленными те их возможности, которые обнаруживаются затем при скоростной обработке.

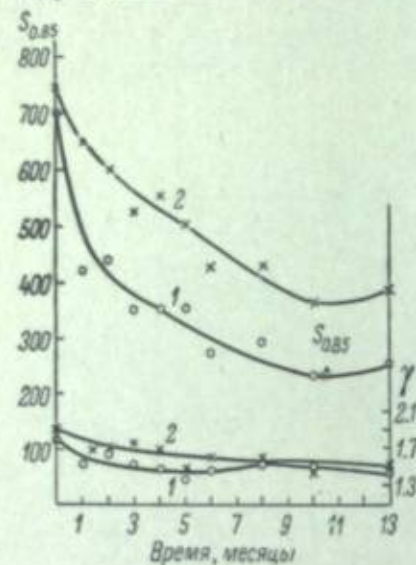


Рис. 4. Сохраняемость лабораторного образца высокозадубленной пленки:

1 — продолжительность проявления 8 мин.; 2 — оптимальная продолжительность проявления.

на то, что используется обычный проявитель при комнатной температуре проявления. Достоинства такого изменения режима особенно отчетливы при испытании высокозадубленных пленок после значительного срока хранения. Так, на рис. 4 сохраняемость при выбранном нами режиме проявления оказалась равной 55%, тогда как при обычном режиме проявления она составляет всего 35%. Подобное изменение режима применялось в данной работе во всех опытах, где исследовались особенности старения высокозадубленных пленок, причем не только по их фотографическим свойствам, но и по физико-химическим показателям, относящимся к оценке степени задубленности.

### Обсуждение полученных результатов

Как выяснилось, различные дубители по-разному влияют на кинетику проявления. При этом наиболее характерным является влияние дубителя не на время достижения максимума кинетической кривой светочувствительности, а на высоту этого максимума, а также на величину стоп-гаммы. На рис. 5 это влияние показано порознь для каждого из исследованных дубителей и для их смеси через месяц после полива; контролем служила незадубленная эмульсия.

Изменение физико-химических показателей степени задубленности эмульсионного слоя в зависимости от количества введенного дубителя (формалина и ДУ-801) при неизменном количестве ацетата хрома

(20 мл 5%-го раствора на 1 л эмульсии) показано на рис. 6 по данным испытаний через 1 месяц и через 23 месяца хранения в обычных комнатных условиях. Как видно из кривых для месячного хранения, прочность эмульсионного слоя ( $P_{80\%}$ ) и устойчивость к выдерживанию в кипящем растворе 1 ( $t_{изл}$ ) непрерывно возрастают для всех исследованных концентраций дубителей вплоть до 300 мл/л, в то время как температура плавления ( $T_{пл}$ ) и набухаемость ( $Q_0$ ) при увеличении дозы дубителя доходят до максимального и соответственно минимального значений уже при концентрациях 100—150 мл/л и дальше практически не изменяются. Таким образом, подтверждается ранее сделанный вывод о том, что оценка по  $t_{изл}$  является более тонкой, нежели по  $T_{пл}$ , особенно в области высоких температур.

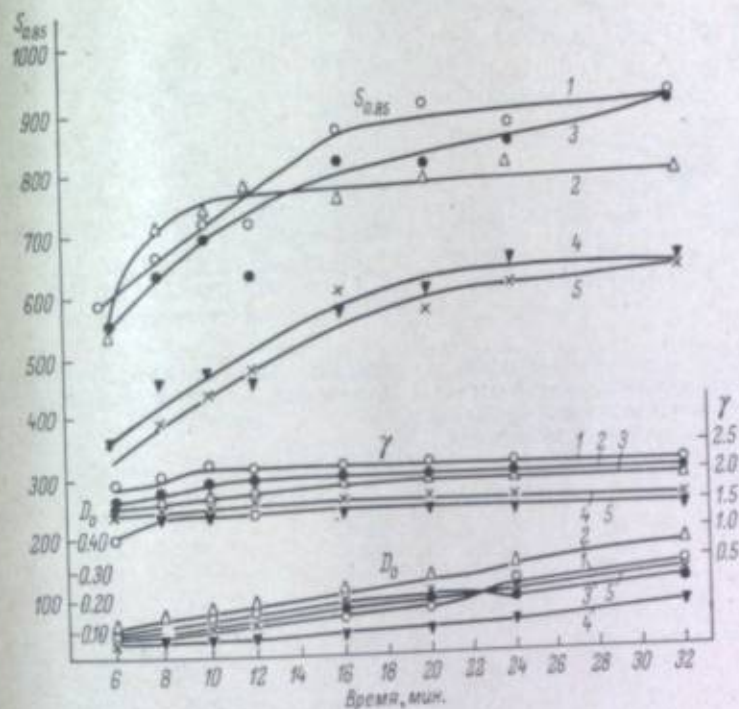


Рис. 5. Кинетика проявления различно задубленных пленок.

1 — без дубителей ( $T_{пл} = 36^\circ \text{C}$ ); 2 — ацетат хрома ( $T_{пл} = 36^\circ \text{C}$ ); 3 — флороформалин ( $T_{пл} = 65^\circ \text{C}$ ); 4 — дубитель ДУ-801 ( $T_{пл} = 88^\circ \text{C}$ ); 5 — смесь дубителей ( $T_{пл} = 86^\circ \text{C}$ ).

Это подтверждается также результатами дубления различными дубителями как безаммиачных, так и аммиачных эмульсий (рис. 7 и 8).

После 23 месяцев хранения (рис. 6) все кривые сохраняют тот же характер, что и после месяца хранения; однако для  $P_{80\%}$ ,  $t_{изл}$  и  $T_{пл}$  они несколько смещаются параллельно самим себе в сторону больших значений степени задубленности, в то время как для  $Q_0$  кривая остается практически неизменной. Сильнее всего возрастает, как и при месячном хранении, прочность слоя после химико-фотографической обработки сразу после изготовления.

Фотографические испытания тех же образцов сразу после изготовления, через 1 месяц и через 2 года хранения подтвердили особенность, отмеченную выше для кинетики проявления в присутствии разных дубителей: в случае однотипного дубления с увеличением степени задубленности характерной особенностью деформации кинетических кривых светочувствительности является понижение их максимума без практически существенного изменения времени проявления, за которое этот максимум достигается. Одновременно наблюдается уменьшение коэффициента контраста-

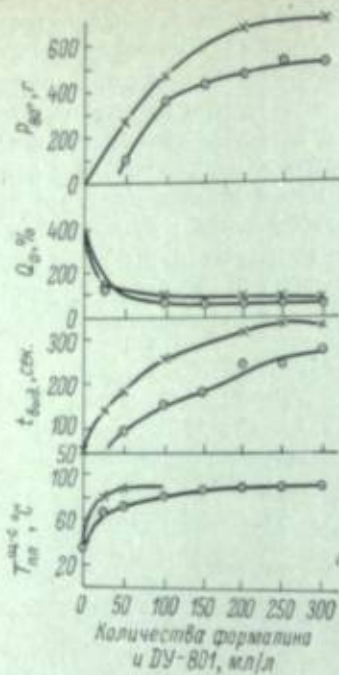


Рис. 6. Зависимость физико-химических показателей мелкозернистой фотоэмульсии от количества дубителей и времени хранения.

○ — 1 месяц; × — 23 месяца.

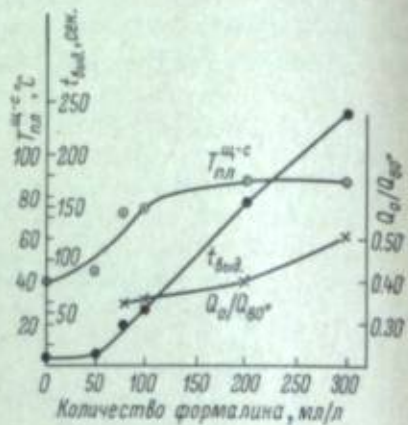


Рис. 7. Влияние дозы формалина на показатели степени задубленности фотоэмульсии.

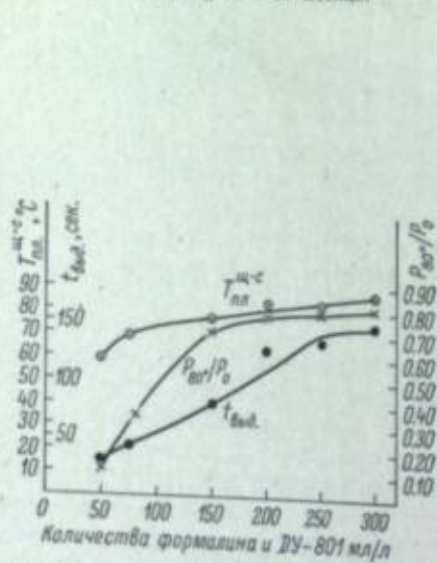


Рис. 8. Влияние дозы формалина (1%-й раствор) и дубителя ДУ-801 (2%-й раствор) на показатели степени задубленности фотоэмульсии (аммиачная эмульсия).

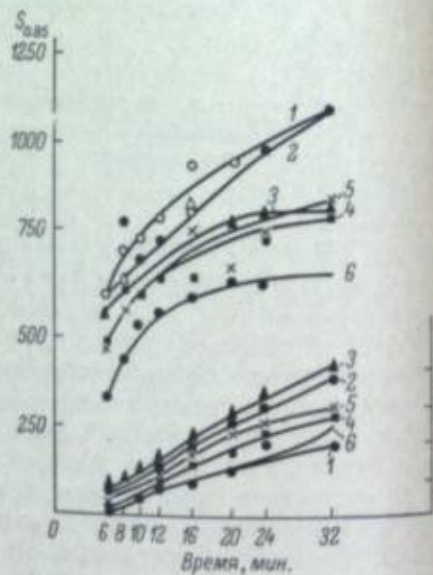


Рис. 9. Кинетика проявления фотоэмульсии, задубленных различными количествами (в мл/л) формалина (1%-й раствор) и ДУ-801 (2%-й раствор) в равных соотношениях (свежий слой).

1 — без дубителей ( $T_{пл} = 34^{\circ}C$ ); 2 — 25 ( $T_{пл} = 63^{\circ}C$ ); 3 — 50 ( $T_{пл} = 71^{\circ}C$ ); 4 — 100 ( $T_{пл} = 81^{\circ}C$ ); 5 — 200 ( $T_{пл} = 87^{\circ}C$ ); 6 — 250 ( $T_{пл} = 88^{\circ}C$ ).

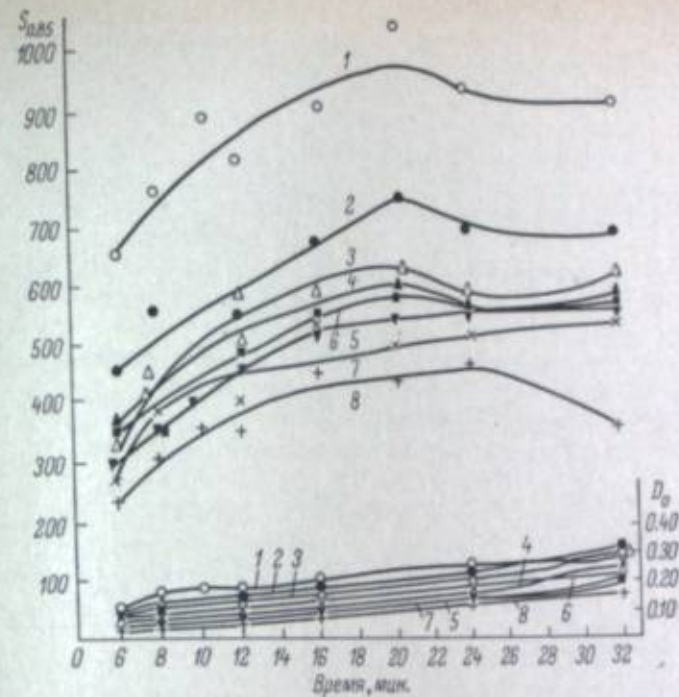


Рис. 10. Кинетика проявления фотоэмульсии, задубленных различными количествами (в мл/л) формалина (1%-й раствор) и ДУ-801 (2%-й раствор) в равных соотношениях (после 1 месяца хранения).

1 — без дубителей ( $T_{пл} = 35^{\circ}C$ ); 2 — 25 ( $T_{пл} = 65^{\circ}C$ ); 3 — 50 ( $T_{пл} = 70^{\circ}C$ ); 4 — 100 ( $T_{пл} = 80^{\circ}C$ ); 5 — 150 ( $T_{пл} = 84^{\circ}C$ ); 6 — 200 ( $T_{пл} = 87^{\circ}C$ ); 7 — 250 ( $T_{пл} = 87^{\circ}C$ ); 8 — 300 ( $T_{пл} = 88^{\circ}C$ ).

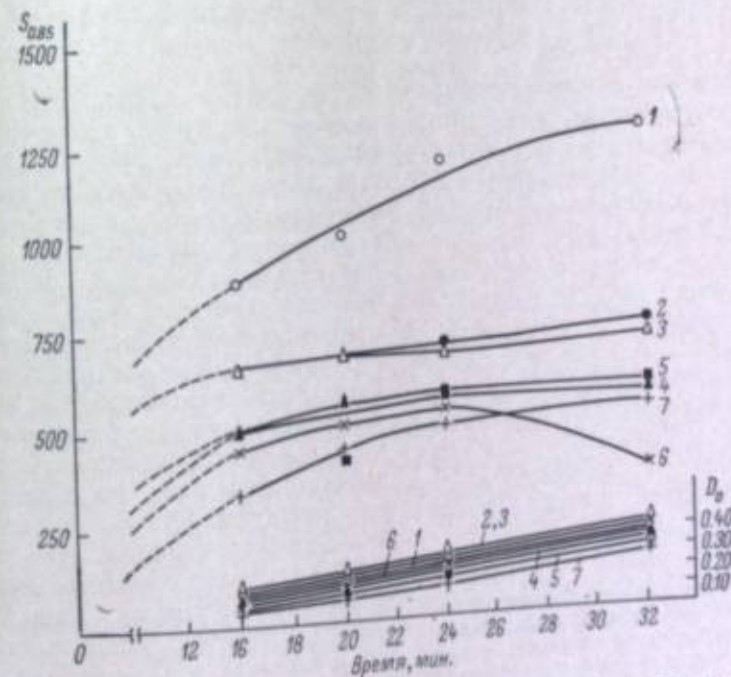


Рис. 11. Кинетика проявления фотоэмульсии, задубленных различными количествами (в мл/л) формалина (1%-й раствор) и ДУ-801 (2%-й раствор) в равных соотношениях (после 2 лет хранения).

1 — без дубителей ( $T_{пл} = 37^{\circ}C$ ); 2 — 25 ( $T_{пл} = 80^{\circ}C$ ); 3 — 50 ( $T_{пл} = 88^{\circ}C$ ); 4 — 100 ( $T_{пл} = 88^{\circ}C$ ); 5 — 200 ( $T_{пл} = 88^{\circ}C$ ); 6 — 250 ( $T_{пл} = 88^{\circ}C$ ) и 7 — 300 ( $T_{пл} = 88^{\circ}C$ ).

ности и вуали (рис. 9 и 10). Эти особенности сохраняются и для кривых, относящихся к двухлетнему хранению (рис. 11). Таким образом, при про-

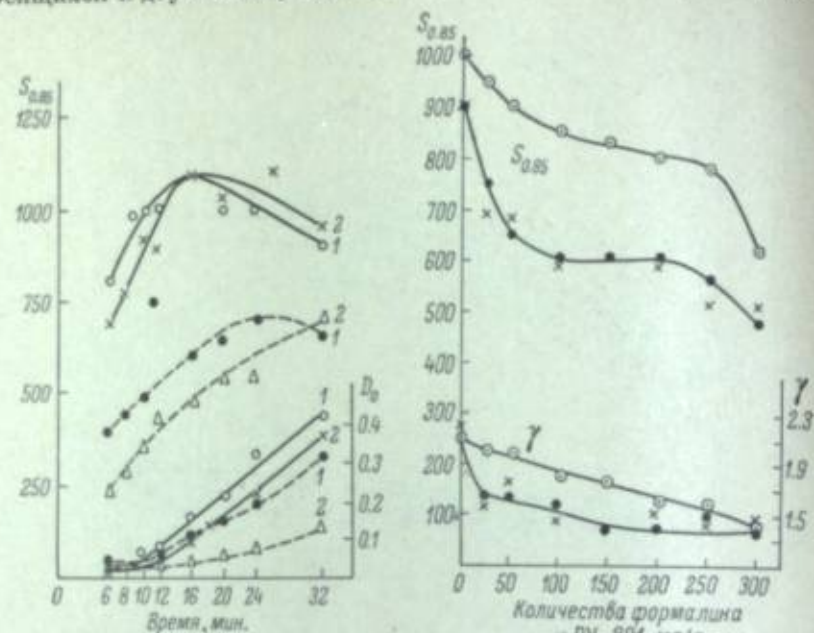


Рис. 12. Кинетика проявления фотоэмульсии, задубленных различными дубителями (аммиачная эмульсия).

1 — 1%-й формалин, 250 мл/л ( $T_{m-c} = 63^\circ\text{C}$ ); 2 — 2%-й дубитель ДУ-801 и 1%-й формалин, по 150 мл/л ( $T_{m-c} = 80^\circ\text{C}$ ); — сплошной слой; --- 1 месяц хранения.

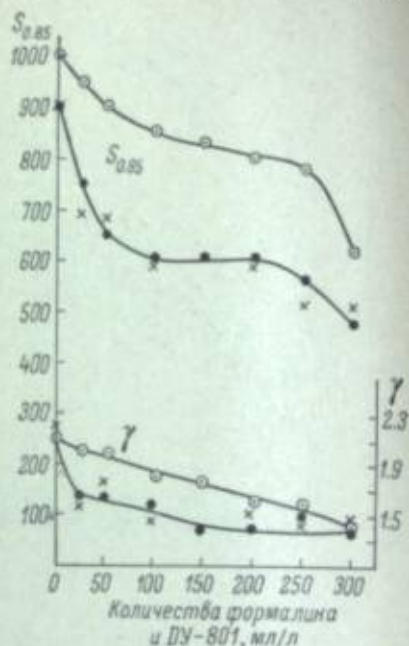


Рис. 13. Зависимость фотографических показателей мелкозернистой фотоэмульсии от количества введенных дубителей и времени хранения.

Месяцы:  $\circ$  — 0;  $\bullet$  — 1;  $\times$  — 21.

явлении пленок, претерпевших старение, время проявления остается в прежних пределах (20—32 мин.), что делает получаемые данные вполне сопоставимыми с данными для свежешолированных пленок. Хотя после двух-

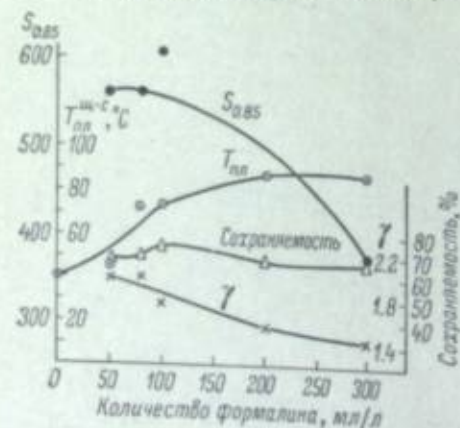


Рис. 14. Изменение оптимальных фотографических показателей и  $T_{m-c}$  мелкозернистой фотоэмульсии через месяц хранения в зависимости от введенной дозы 1%-го раствора формалина.

летнего хранения высота максимума существенно понижалась, особенно для сильно задубленных пленок, это нежелательное явление несколько компенсировалось понижением вуали, также более значительным для более задубленных пленок; благодаря последнему и появлялась возможность получить максимальную светочувствительность без существенного роста вуали при увеличенной длительности проявления. Для аммиачных эмульсий отмечено некоторое смещение максимума, зависящее от выбора дубителя, большее для ДУ-801 и меньшее для флоро-формалина (рис. 12).

При дублении смесью формалина и триазинового дубителя ДУ-801 в присутствии ацетата хрома для области средних концентраций дубителей за первый месяц хранения наблюдается практически одинаковая

сохраняемость, что выражается в параллельном смещении кривых оптимальной светочувствительности  $S_{0.85} = f(C_{270})$  в сторону меньших ее значений (рис. 13). Это смещение уменьшается при чрезмерно больших или чрезмерно малых дозах дубителей. Подобная зависимость наблюдается и для коэффициента контрастности. При дальнейшем увеличении продолжительности хранения до 21 месяца эти зависимости практически сохраняются без изменений.

При дублении только формалином (флоро-формальное дубление без ДУ-801) в присутствии ацетата хрома (20 мл 5%-го раствора на 1 л) в первый период хранения (до одного месяца) также наблюдается практически неизменная сохраняемость (в % к исходной) в широких пределах концентраций дубителя, причем резкое падение абсолютных значений коэффициента контрастности и особенно светочувствительности продолжается также после достижения максимальных по показателю  $T_{m-c}$  значений степени задубленности (рис. 14).

Таким образом, степень влияния собственно дубителя, введенного в определенной дозе, на фотографические свойства эмульсионного слоя негативных фотоэмульсий может оцениваться в начальном периоде хранения.

## Выводы

1. Исследовано влияние некоторых дубителей (ацетата хрома, флоро-формалина, триазинового дубителя ДУ-801) или их смесей на фотографические свойства и физико-химические показатели степени задубленности эмульсионных слоев негативных фотоэмульсий как сразу после их изготовления, так и во время последующего хранения.

2. Фотографические показатели оценивались в обычных условиях сенситометрических испытаний (проявитель УП-2,  $20^\circ\text{C}$ ), но при оптимальной продолжительности проявления, ограниченной лишь условно принятым предельно-допустимым значением вуали ( $D_0 = 0.20$ ).

3. Степень задубленности эмульсионных слоев характеризовалась физико-химическими показателями: температурой плавления ( $T_{m-c}$ ) в щелочно-сульфитном растворе при  $\text{pH} = 12$ , продолжительностью выдерживания ( $t_{m-c}$ ) до начала плавления (помутнения) в кипящем растворе этого же состава, а также набухаемостью ( $Q$ ) и адгезионной прочностью ( $P$ ) до и после цикла скоростной химико-фотографической обработки при  $80^\circ\text{C}$ .

При этом изменение степени задубленности в зависимости как от введенной дозы дубителя, так и от продолжительности хранения выявляется более резко по  $t_{m-c}$ ,  $P_{80}$  и  $T_{m-c}$  и менее резко по  $Q$ , особенно при наиболее сильном дублении. При высокой степени задубленности оценка по  $t_{m-c}$  является более тонкой и дает большую дискриминацию, чем по  $T_{m-c}$ .

4. Обнаружено, что с увеличением степени задубленности характерной особенностью деформации кривых зависимости светочувствительности от времени проявления является понижение их максимума при практически неизменном времени его достижения. Одновременно уменьшается значение стоп-гаммы. При хранении эти особенности остаются в силе, однако в ряде случаев (особенно при дублении аммиачных эмульсий) наблюдается не только понижение, но и некоторое смещение максимума на кинетических кривых светочувствительности в сторону большей продолжительности проявления, причем в различной степени в зависимости от природы дубителя (например, большее в случае ДУ-801 и меньшее в случае флоро-формалина).

5. В связи с указанными особенностями относительная сохраняемость слоев с увеличенной степенью задубленности практически не изменяется для области средних концентраций дубителей, в то время как абсолютные значения их светочувствительности падают непрерывно.

6. В процессе хранения все кривые зависимости физико-химических показателей от дозы введенных дубителей сохраняют свой характер, но несколько смещаются параллельно самим себе в сторону больших значений задубленности, кроме кривой для  $Q$ , которая остается практически без изменения.

7. Степень влияния данного дубителя, введенного в определенной дозе (обеспечивающей заданную степень задубленности), на фотографические свойства эмульсионного слоя после его длительного хранения можно качественно оценить уже в начальном периоде хранения светочувствительного материала.

В работе принимали участие М. А. Горелова, Л. И. Тихомирова и сотрудники экспериментальной установки НИИХимФото во главе с О. П. Юхвонской и Я. И. Мелешкевичем.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. Е. К. Меев. The theory of the photographic process. N. Y., 1954, p. 73; К. Миз. Теория фотографического процесса. Гостехиздат, М., 1949, стр. 78.
- [2] Н. И. Кириллов, Е. М. Фельдшеров, Техника кино и телевид., 1963, № 7, 71; Н. И. Кириллов, Н. Г. Масленкова, А. П. Стрельникова, Техника кино и телевид., 1964, № 8, 76; Н. И. Кириллов. Проблемы фотографии. Изд. «Искусство», М., 1965; И. Б. Блюмберг, Р. В. Дмитриев, Техника кино и телевид., 1966, № 6, 37.
- [3] А. Н. Михайлов. Химия дубящих веществ и процессов дубления. Гилепром, М., 1953, стр. 6, 625.
- [4] J. Rougadier, H. Chateau, J. chem. phys. et phys.-chem. biol., 1956, 53, 726.
- [5] С. М. Папков. Промышл. орган. химии, 1938, 5, № 1, 27.
- [6] С. М. Папков. Получение искусственного волокна из белковых веществ. Изд. МХТИ им. Менделеева, М., 1939.
- [7] С. И. Соколов, Тр. 1-й и 2-й конфер. по высокомолек. соединениям, Изд. АН СССР, М., 1945, 81.
- [8] П. М. Зубов, З. Н. Журкова, В. А. Каргин, Коллоиды ж., 1954, 16, 109; В. Л. Зеликман, Тр. НИКФИ, вып. 51, 1962, 39.
- [9] В. Л. Зеликман, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1960, 5, 403; С. М. Антонов, В. Л. Зеликман, К. И. Мархилевич. Кинопленка и ее обработка. Госкиноиздат, М., 1950, стр. 158.
- [10] В. Л. Зеликман, С. М. Леви. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. Изд. «Искусство», М., 1960, стр. 307.
- [11] В. Л. Зеликман, Усп. научн. fotogr., 1960, 7, 161; Тр. НИКФИ, вып. 51, 1962, 39.
- [12] В. Л. Зеликман, Е. Б. Кондратьева, Техника кино и телевид., 1959, № 6, 47.
- [13] D. A. Nerola, Photogr. Sci. a. Engng., 1961, 5, 305.
- [14] В. Л. Зеликман, Авт. свид. СССР № 77060, приоритет от 6.02.48.
- [15] J. T. Parker, L. J. Sugden, Photogr. Sci. a. Engng., 1963, 7, 41.
- [16] С. М. Леви, С. В. Руденко, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1965, 10, 395.
- [17] В. Л. Зеликман, Техника кино и телевид., 1960, № 2, 9.
- [18] В. Л. Зеликман, Ф. С. Шерман, В. А. Дмитриева, Е. Б. Кондратьева, Усп. научн. fotogr., 1964, 10, 222.
- [19] В. Л. Зеликман, В. А. Дмитриева, Техника кино и телевид., 1964, № 3, 7.
- [20] Н. В. Макаров, В. Л. Зеликман, А. О. Кондахчан, Техника кино и телевид., 1964, № 11, 6.
- [21] В. Л. Зеликман, Т. Н. Устинова, Техника кино и телевид., 1965, № 3, 1.
- [22] В. Л. Зеликман, В. А. Дмитриева, Усп. научн. fotogr., 1966, 11, 161.
- [23] Р. В. Дмитриев, Ю. Ф. Гринь, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1964, 9, 254.
- [24] В. А. Вейденбах, П. И. Левина, Усп. научн. fotogr., 1964, 10, 214.
- [25] И. Б. Блюмберг, Р. В. Дмитриев, Ю. Е. Усанов, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1964, 9, 336.
- [26] Angl. pat. № 663457, 1948; Brit. J. Photogr., 1956, 103, № 4991, 17.
- [27] Ю. Б. Виленский, Т. Н. Веретенкова, Н. Н. Бударина, Л. Ф. Патрикеева, Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1960, 5, 401; Тр. НИКФИ, вып. 35, 1960, 70.

Л. Р. АФАНАСЬЕВА, А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ,  
Л. Г. ТРОФИМОВА

### О ВОЗНИКНОВЕНИИ МИКРОБНОЙ ПОРЧИ ФОТЭМУЛЬСИИ ПРИ ХРАНЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ КРАСИТЕЛЕЙ И ДРУГИХ ДОБАВОК

Факт микробного повреждения фотоэмульсионных слоев при неблагоприятных условиях их хранения общеизвестен. Вместе с тем анализ имеющихся данных (по ряду ленинградских складов) об этом виде повреждения показал, что разные слои, изготовленные одним и тем же предприятием (нередко в одно и то же время) и одинаково хранившиеся, часто обнаруживают резко различную склонность к порче микроорганизмами, тогда как однотипные слои различного изготовления обычно менее переменны в этом отношении. Сказанное привело нас к предположению, подтверждаемому ниже, что в ускорении или торможении развития микроорганизмов в фотоэмульсионном слое существенную роль могут играть присутствующие в слое добавки различного назначения (стабилизаторы, оптические sensibilizatory, дубители, избыточный бромид и т. д.). Поэтому мы специально осуществили ряд опытов на модельных объектах и эмульсионных слоях. Ниже приводятся их краткие результаты.

В табл. 1 дана сводка опытов на чистой желатине с введением в нее до студения КВг в количестве 1 мл 10%-го раствора на 50 мл 10%-го раствора желатины, а других добавок — в количествах, соответствующих принятым в практике производства фотопленочных материалов. В группе I табл. 1 содержатся данные для веществ, не препятствующих развитию микроорганизмов в закупоренных пробирках с желатиной при 20° С, а в группе II — препятствующих ему в тех же условиях настолько, что без преднамеренного заражения желатины (соскобом со 100%-ой относительной влажностью при 20° С еще не обнаруживалась. Отметим, что тельной влажностью при 20° С еще не обнаруживались нами красители, независимо от принадлежности к тому или иному классу. Как можно видеть, даже после заражения некоторые добавки II группы препятствовали микробной порче желатины. Интересно также, что в поливах желатины на стеклах, где поверхность ее соприкосновения с воздухом и объем воздуха много больше, чем в пробирках, тормозящее действие добавок много меньше и нередко не выявляется вовсе. Наконец, следует еще отметить, что ни одно из исследованных веществ не стимулировало развития микроорганизмов.

В табл. 2 приведены данные о микробной порче лабораторной чисто бромосеребряной эмульсии без 2-го созревания, приготовленной на той же желатине, что в опытах табл. 1; как и раньше, испытания велись на гелях в пробирках и на поливах на стекле. Мы включили в табл. 2 только до-

Таблица 1

Влияние добавок на гели и поливы чистой желатины. Условные обозначения степени разжижения или обрастания плесневыми грибами: сильная (+++), средняя (++) , слабая (+), отсутствие повреждения (—)

Эмульсионные добавки	Гели в пробирках				Поливы на стеклах: степень обрастания плесневыми грибами на 5-й день после заражения
	без заражения		с заражением		
	день начала разжижения	степень разжижения	день начала разжижения	степень разжижения	
Без добавок (контроль)	3-й	++	Сразу	+++	+++
I					
Активатор А-31	3-й	++	Сразу	+++	+++
Ста-соль	3-й	++	Сразу	+++	+++
Бромид калия	3-й	++	Сразу	+++	+++
II					
Поверхностно-активное вещество (пеногаситель)	—	—	3-й	+	+++
Краситель стрилловый № 3367	—	—	5-й	+++	+++
пинакритол зеленый	—	—	5-й	+++	+++
аспирозон-роза	—	—	5-й	+++	+++
аспирозон желтый	—	—	5-й	+++	+++
Семикарбазид	—	—	5-й	+++	+++
Циановый краситель № 185	—	—	5-й	+++	+++
			Незначительное обрастание плесневыми грибами без разжижения		++
Триэтаноллами	—	—	—	—	+
Хромовые квасцы	На 5-й день обрастание плесневыми грибами без разжижения		—	—	+

бавки I группы, которые не препятствовали развитию микроорганизмов даже без заражения, и (для сравнения) наименее эффективное вещество из II группы. Все перечисленные в табл. 2 добавки сохранили свои свойства, несмотря на присутствие AgHal. Вместе с тем из сравнения табл. 1 и 2 видно замедление, хотя и не очень значительное, развития микроорганизмов в присутствии AgHal. Возможно, этот эффект следует отнести за счет общеизвестного бактерицидного действия металлического серебра, количество которого, однако, в нашей эмульсии очень мало, так как она химически не созрела.

В табл. 3 приведены результаты опытов, аналогичных опытам в табл. 1, но проведенных на желатине с введенным в нее дезинфицирующим средством, применяемым в производстве фотоматериалов — фенолом (5 мл 1%-го раствора на 100 мл эмульсии). Как можно видеть, радикального улучшения сохраняемости фенол во всяком случае не дает, и его тормозящее действие едва ли выходит за пределы, характерные для некоторых исследованных нами добавок II группы. Это наводит на мысль дать количественную характеристику тормозящего действия всех веществ, включая дезинфицирующее, на единой основе. Для этого в специальной серии опытов определяли количество 1%-го фенольного раствора (в мл на 1 л эмульсии), которое можно заменить введением той или иной добавки.

Таблица 2

Влияние добавок на гели и поливы AgBr-эмульсии

Эмульсионные добавки	Гели в пробирках без заражения		Поливы на стеклах с заражением	
	день начала разжижения	степень разжижения	день начала разжижения	степень разжижения
Без добавок (контроль)	10-й	++	3-й	+++
I				
Активатор А-31	10-й	++	3-й	+++
Ста-соль	10-й	+++	3-й	+++
Бромид калия	10-й	++	3-й	+++
II				
Хромовые квасцы	10-й	+	—	—

Таблица 3

Влияние добавок на гели и поливы AgBr-эмульсии с фенолом

Эмульсионные добавки	Гели в пробирках с заражением		Поливы на стеклах с заражением
	день начала разжижения	степень разжижения	степень обрастания плесневыми грибами на 5-й день
Без добавок (контроль)	10-й	+++	+
I			
Активатор А-31	10-й	+++	+
Ста-соль	10-й	+++	+
Бромид калия	10-й	+++	+
II			
Хромовые квасцы	—	—	+
Пеногаситель	—	—	+
Краситель № 3367	Разжижения желатины не наблюдается, но происходит обрастание поверхности плесневыми грибами и развитие анаэробных микроорганизмов.		+
пинакритол зеленый			+
аспирозон-роза			+
аспирозон-желтый			+
Семикарбазид			+
Краситель № 185	—	—	+
Мукохлорная кислота	—	—	+

Оказалось, что введение красителя № 3367 в обычном количестве позволяет уменьшить количество вводимого фенольного раствора с 20 до 2,5 мл на 1 л эмульсии при сохранении той же степени устойчивости эмульсии

к действию микроорганизмов. Для красителя аспиразон-роза надобность во введении фенольного раствора вообще отпадает, т. е. его тормозящее действие при выбранной нами концентрации вполне эквивалентно действию 20 мл фенольного раствора на 1 л эмульсии. Таким образом, некоторые вещества, особенно из числа красителей, существенно уменьшают склонность эмульсии к микробной порче, что должно учитываться при определении количеств дезинфицирующих веществ, вводимых в эмульсию.

К. М. ГИЗБУРГ, Т. Б. КОЛЕСОВА, В. А. БЕЛЯЕВА,  
И. М. ГУТМАН

### СТАРЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ БУМАГ

Хотя вопрос о сохранении фотоматериалов, в частности фотобумаг, имеет большое значение, ему и до настоящего времени не всегда уделяется должное внимание. Как следствие этого, например, данные о старении бумаг немногочисленны и носят случайный характер.

Статистическая обработка данных архивного хранения за 1960—1966 гг. позволила установить характер старения наиболее распространенной группы бромосеребряных бумаг типа Унибром нормальной, контрастной и особоконтрастной градаций, выпускаемых Ленинградской фабрикой фотобумаг.

На рис. 1 показано изменение чувствительности (выраженной в % по отношению к исходному значению) и полезного интервала экспозиций при нормальных условиях хранения (температура 20° С, относительная влажность 60%). Для всех типов бумаг вуаль отсутствует, а широта растет с увеличением продолжительности старения, вероятно как следствие деформации верхнего и нижнего криволинейных участков характеристических кривых.

Характер изменения чувствительности для контрастных и особоконтрастных бумаг соответствует нормальному старению, а для нормальных — аномальному. Очевидно, это различие для бумаг разного контраста связано с их технологическими особенностями. В пользу этого предположения говорят данные Соловьева и Шеберстова [1, 2], изучавших влияние продолжительности 2-го созревания на тип старения. Плохая сохранность бумаг высокого контраста скорее всего связана с ослаблением эффективности действия ионов родия, используемых в данном рецепте в качестве регулятора контраста. Это следует также и из сравнения характеристических кривых на рис. 2.

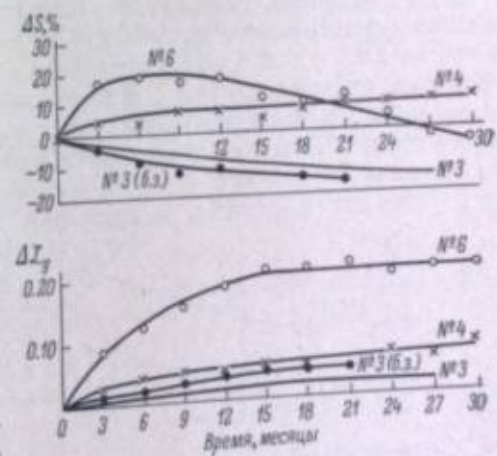


Рис. 1. Естественное старение бумаг Унибром различных номеров [№ 3 (б. з.) — без защитного слоя].

Как можно видеть, имеются определенные различия в трансформации и изменениях параметров характеристических кривых для бумаг, различных по контрасту. Эти различия указывают на различные причины наблюдаемых изменений.

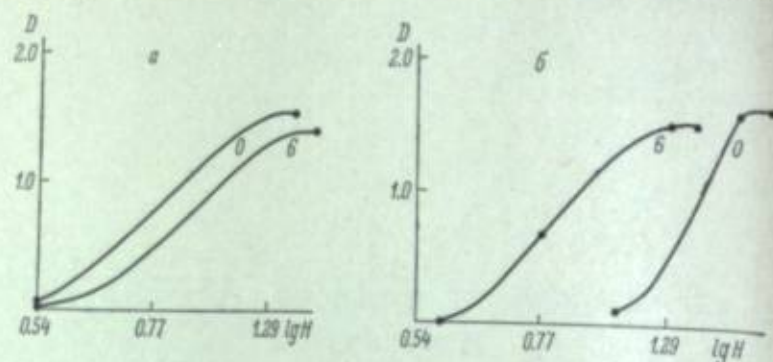


Рис. 2. Характеристические кривые бумаг Унибром № 3 (а) и № 6 (б). Цифры означают срок хранения (мес.).

По-видимому, для нормальных бумаг в процессе старения происходит в основном падение чувствительности наименее чувствительных микрокристаллов без заметного изменения пороговой чувствительности эмульсии в целом. В то же время для контрастных бумаг резкий рост пороговой чувствительности можно непосредственно связать со спецификой действия родия (эффективность его влияния по данным работы [3] пропорциональна величине центра чувствительности). Наличие защитного слоя (для бумаг нормальной градации) тормозит процесс старения. Использование бензотриазола в защитном слое (0,3 г/л) и применение полиэтиленовой упаковки при нормальных условиях хранения не дают по-

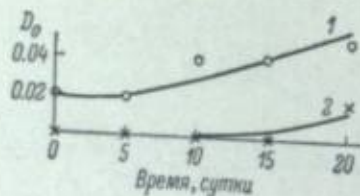


Рис. 3. Изменение вуали во время искусственного старения бумаги Унибром № 3.

1 — с защитным слоем; 2 — с бензотриазолом в защитном слое.

ложительного результата. Однако в условиях искусственного старения при повышенной температуре и влажности и особенно при высоких температурах проявления ( $t=30^{\circ}\text{C}$ ) такие приемы заметно снижают уровень вуали (рис. 3). Это обстоятельство было учтено при разработке тропического варианта нормальных и контрастных бумаг Унибром.

В фотобумажных эмульсиях, как правило несенсibilизированных, влияние антиоксидантов мало заметно. Для особо контрастных эмульсий, сенсibilизированных красителем со сравнительно коротковолновым по-

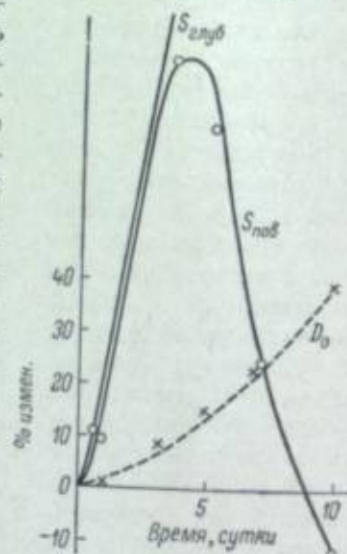


Рис. 4. Старение бумаги Унибром № 3 при температуре  $50^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности 90%.

сравнением, из испытанных трех антиоксидантов ( $\alpha$ -нафтола, пирокатехина и окситретиного бутиланизола) некоторый положительный эффект наблюдался при использовании пирокатехина.

В ходе работы была установлена непригодность принятой в настоящее время на фотобумажных фабриках методики скоростной оценки сохранности фотослоев — так называемого термостатного старения при повышенной температуре ( $50^{\circ}\text{C}$ ) и в отдельных случаях при повышенной влажности (90%). При сравнении с естественным старением не только наблюдалось различие в скорости старения, но менялись также тип и механизм процесса. Так, при температуре  $50^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности 60% тип старения для бумаги № 3 — нормальный, т. е. в ней протекает восстановительный процесс, аналогичный продолженному 2-му созреванию и сопровождающийся ростом внутренней и поверхностной чувствительности (рис. 4).

При влажности 90% отмечается интенсивный рост вуали и длинноволновой чувствительности. Подобное явление ранее наблюдал Хенсон [4] и объяснял его повышением концентрации дефектов по Френкелю в кристалле (свободных ионов  $\text{Ag}^+$ ). В то же время при естественном старении бумаг Унибром нормальной градации происходит монотонное падение общей и поверхностной чувствительности, указывающее на протекание перераспределительного старения [5, 6].

В случае аномального старения фотослоев имелись основания [5, 7] ожидать корреляцию кинетики для естественного старения и регрессии при повышенной температуре. Это было подтверждено экспериментальными данными (рис. 5).

Полученные результаты говорят о необходимости индивидуального подхода при выборе экспресс-методики для оценки сохраняемости фотослоев во времени и необходимости четкого представления об ожидаемом типе старения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. М. Соловьев. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 321.
- [2] В. И. Шеберстов, Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 241.
- [3] H. Welzel, Z. wiss. Photogr., 1964, 58, 58.
- [4] P. W. Henson, J. Photogr. Sci., 1964, 12, 102.
- [5] А. Ф. Юрченко. Автореф. дисс. Ленингр. инст. сов. торговли, 1967.
- [6] А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 217; 1967, 12, 187.
- [7] А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко. Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 276.

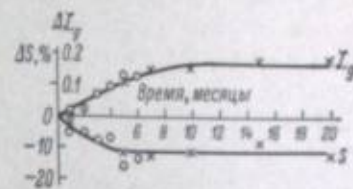


Рис. 5. Сопоставление данных по кинетике регрессии и естественного старения.

x — регрессия; o — старение.

А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ, Л. Г. ТРОФИМОВА

### ИЗМЕНЕНИЕ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПРИ СТАРЕНИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Значительные изменения сенситометрических характеристик при хранении фотоматериалов общеизвестны. Для большинства современных материалов эти изменения укладываются в схему аномального старения, т. е. представляют собой монотонное убывание светочувствительности без существенного роста вуали. Следовательно, к моменту, когда материалы становятся негодными по чувствительности, они, возможно, еще полноценны по уровню вуали, гамме и т. д. и, вероятно, могли бы использоваться как обычные материалы меньшей чувствительности. Однако при этом надо знать, не ухудшились ли в ходе старения изобразительные свойства фотоматериалов, в первую очередь их разрешающая способность  $R$ . В литературе таких данных, к сожалению, нет; имеется лишь работа Брейдо [1], где речь идет об изменении  $R$  для нескольких типов применяемых в астрономии пластинок за время между экспонированием и проявлением (т. е. при регрессии). Нам же надо было знать об изменениях  $R$  за время до экспонирования (т. е. при старении), и притом не только для пластинок, но и для пленок, подверженных более сильному старению, чем пластинки [2]. Вот почему мы предприняли исследование, восполняющее этот пробел.

Намеченные нами исследования предусматривали получение данных о стабильности не только  $R$ , но и ряда других родственных характеристик, в том числе ЧКХ, гранулярности и т. д. Здесь излагаются лишь первые полученные результаты, которые относятся к изменению  $R$ , как наиболее легкой для измерения из всех интересующих нас характеристик. Во всяком случае и приводимые нами данные могут оказаться полезными в том отношении, что дают представление о степени сохранения изобразительных свойств фотоматериалов и об условиях, влияющих на их сохранение.

Наши опыты проводились (с той или иной полнотой) на трех массовых любительских фотопленках — отечественных пленках «Фото-65» и «Фото-250» и пленке фабрики ОРВО тип NP 18° ДИН. Кроме того, исследовалось также поведение диапозитивных пластинок изготовления Московского завода технических фотопластинок, о которых в упомянутой работе Брейдо [1] сообщалось как о единственных склонных к несохранению  $R$ . Для экспонирования резольвограмм использовался резольвометр СР-17, причем осуществлялись три варианта спектрального состава экспонирующего света — без цветного светофильтра, за фиолетовым и за красным светофильтрами; для диапозитивных пластинок последний вариант не требовался. Хранение производилось при 20° С и нормальной влажности (45%), а в некоторых случаях также и при повышенной влажности (75%). Сроки хранения составляли обычно от 1 до 12 месяцев. Проявление велось

в проявителе № 2 по ГОСТу для отечественных пленок, проявителе А-49 для пленки NP и проявителе № 1 для диапозитивных пластинок.

Первоначально для представления результатов строились кривые зависимости  $R$  каждого поля резольвограммы от величины соответствующей экспозиции в логарифмических единицах, причем мерой относительной экспозиции (абсолютные значения единиц, причем мерой относительных дополнительных серых фильтров, вводимых в пучок для получения того или иного поля резольвограммы. Заметим, что по этой причине на всех приводимых ниже графиках  $\lg H$  взят со знаком минус, так как при увеличении плотности фильтров на некоторую величину происходит уменьшение  $\lg H$  на такую же величину.

Пример поведения кривых  $R=f(\lg H)$  при старении дан на рис. 1. Как видно из этого примера, в принципе изменения кривых  $R=f(\lg H)$  могут быть двоякого рода: во-первых, может изменяться максимальное значение  $R$  и, во-вторых, может изменяться значение  $H$ , соответствующее максимуму  $R$  (будем его далее обозначать  $H_R^{\max}$ ). На опыте в большинстве случаев изменение  $R$  оказалось малым или отсутствовало вовсе, тогда как изменение  $H_R^{\max}$  встречалось систематически и было иногда весьма значительным. Поэтому в дальнейшем для представления результатов мы стали пользоваться одновременно кривыми зависимости  $R_{\max}$  и  $\lg H_R^{\max}$  от времени хранения  $t$ . Однако при этом мы еще не получали ответа на вопрос, чем обусловлено изменение  $H_R^{\max}$ . Из возможных ответов два казались нам наиболее вероятными: либо изменение  $H_R^{\max}$  есть результат изменения чувствительности слоя при старении, либо оно вызвано изменением его контрастности при старении; впрочем, вполне возможно совместное действие обеих указанных причин. Вот почему мы стали анализировать также зависимость  $S_{0,2}$  и  $\gamma$  от  $t$ , и на ряде приводимых ниже графиков в функции от  $t$  представлены сразу 4 величины:  $R_{\max}$ ,  $\lg H_R^{\max}$ ,  $\lg S_{0,2}$  и  $\gamma$ . Следует заметить, что изменение  $\gamma$  при старении никогда не явилось следствием роста вуали, так как последняя для всех исследованных материалов оставалась постоянной даже тогда, когда снижение  $S_{0,2}$  было существенным.



Рис. 1. Пример изменения величины  $R$  при хранении.

Пленка «Фото-65», фиолетовый фильтр; сроки хранения (в месяцах) при нормальных условиях указаны на кривых. Величина  $R$  выражена помером предельно разрешаемой группы штрихов стандартной спиральной меры.

На рис. 2 приведены данные, полученные для всех исследованных пленочных материалов, причем для пленки «Фото-65» — при двух влажностных режимах (для остальных пленок такие данные тоже имеются, но ничего нового не вносят и поэтому здесь опущены). Как можно видеть,  $R_{\max}$  в общем отличается постоянством даже при неблагоприятных условиях повышенной влажности. Более того, если учесть оценку погрешности визуального метода измерения  $R$  по резольвограммам, даваемую Горховским и Левиной [3], то, возможно, ни в одном из случаев, представленных на рис. 2, изменение  $R_{\max}$  вообще не имело места. Тем не менее из всей совокупности представленных данных можно усмотреть тенденцию к несовокупности представленных данных, полученных за фиолетовым фильтром. Следует отметить, что  $H_R^{\max}$  в отличие от  $R_{\max}$  не остается постоянной при хранении, и изменение этой величины качественно согласуется с изменением  $S_{0,2}$  и  $\gamma$ , хотя количественное согласие не всегда достаточно.



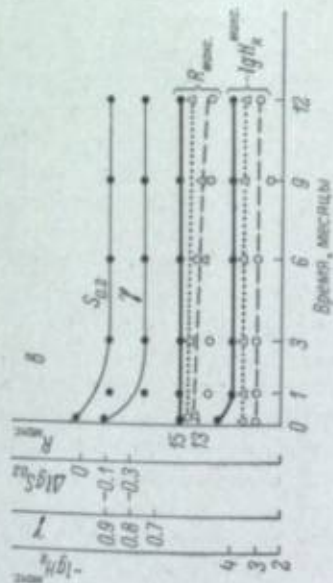
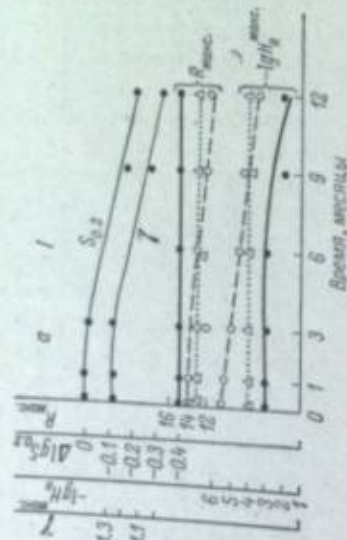
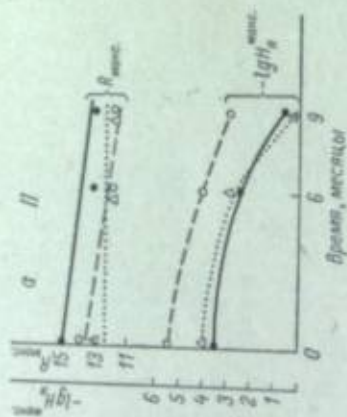
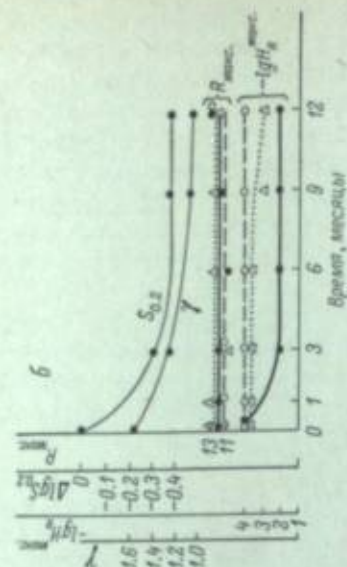


Рис. 2. Изменение показателей различных пленок при хранении.

Пленки: а — «Фото-65» (хранение при нормальной влажности — I; при повышенной — II); б — «Фото-250», е — NP 18° ДНН.  
 Экспонирование резольвограммы: ● — без цветного фильтра; ○ — на фиолетовом фильтре; △ — на красном фильтре.

На рис. 3 приведены некоторые данные о поведении диапозитивных пластинок при хранении. По не зависящим от нас причинам опыт не был доведен до конца, но стабильность  $R_{max}$  выявилась и здесь, хотя из работы Брейдо [1] было известно о нестабильности  $R_{max}$  этих пластинок при хранении в экспонированном состоянии. Поэтому мы сочли целесообразным получить аналогичные данные для наших диапозитивных пластинок и сравнить изменение их  $R_{max}$  при хранении до и после экспонирования. Результаты соответствующих опытов, а также аналогичных опытов для пленки «Фото-65» представлены на рис. 4.

Как можно видеть, падение  $R_{max}$  при регрессии почти столь же мало, как и при старении. Исключение составляет хранение при повышенной влажности, когда падение  $R_{max}$  определенно выходит за пределы возможных погрешностей опыта. Результаты на рис. 4, а, II при сравнении

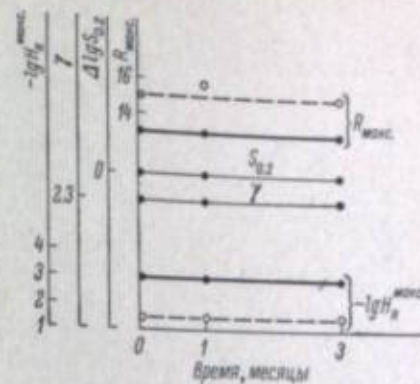


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для диапозитивных пластинок. Обозначения те же.

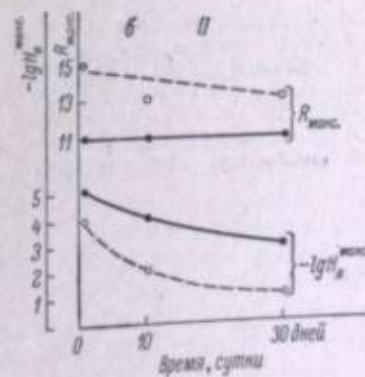
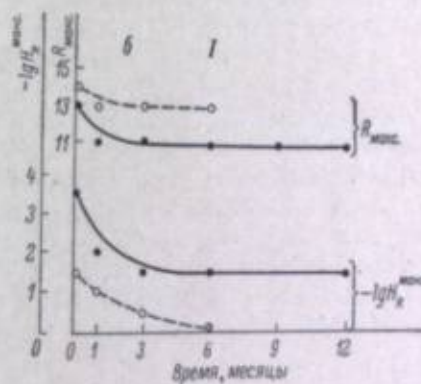
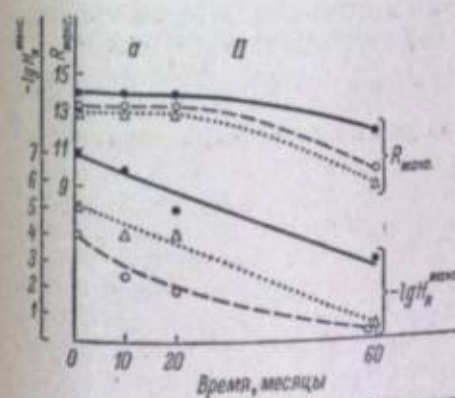
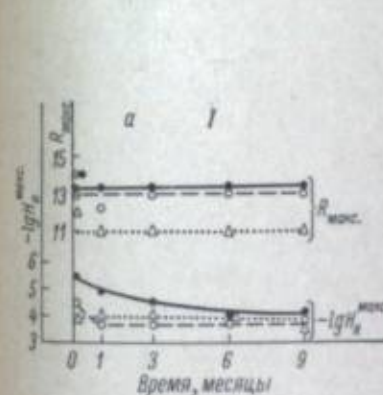


Рис. 4. Изменение показателей пленки «Фото-65» (а) и диапозитивных пластинок (б) при хранении после экспонирования.

Хранение: I — при нормальной влажности; II — при повышенной.

с рис. 2, а, II показывают также, что изменение  $R_{max}$  более значительно при регрессии, чем при старении, и это вполне согласуется с обычно на-

блюдаемым [4] превышением скорости регрессии над скоростью старения.

Обращаясь к рис. 4, б следует отметить достаточно высокую стабильность  $R_{max}$  при регрессии в диапозитивных пластинках; если вспомнить, что в опытах Брейдо [1] даже при нормальных условиях за 30 суток регрессии

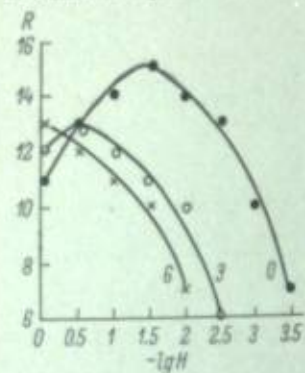


Рис. 5. Пример изменения  $R$  в нормальных условиях для диапозитивных пластинок, экспонированных за фиолетовым фильтром. Сроки хранения (в месяцах) указаны на кривых.

$R_{max}$  снижалась для диапозитивных пластинок на 20—25%, то можно сказать, что в наших опытах данные Брейдо определенно не находят подтверждения. Вместе с тем для диапозитивных пластинок в наших опытах наблюдается значительное изменение  $H_{R_{max}}$  при регрессии, приводящее к тому, что даже без серых фильтров плотности полей резольвограммы часто оказываются малыми и соответствующие значения  $R$  не доходят до максимального, чем создается видимость падения  $R$ ; это можно видеть на примере кривых рис. 5. Однако если при экспонировании резольвограмм увеличить выдержки и таким путем получить более высокие значения  $H$ , то можно убедиться в прохождении кривых  $R=f(\lg H)$  через максимум, причем получаются значения  $R_{max}$ , близкие к значению  $R_{max}$  до начала регрессии.

Наряду с данными о поведении  $R$  при старении нами получены некоторые существенные данные о поведении ЧКХ при старении. Было бы преждевременным приводить и обсуждать их здесь, но все же следует отметить, что величина ЧКХ, как и  $R$ , довольно стабильна при хранении. Вместе с тем в области больших частот иногда наблюдались систематические, хотя и незначительные изменения ЧКХ даже в тех случаях, когда  $R_{max}$  оставалась практически неизменной. Чем вызвана более высокая отзывчивость ЧКХ, нежели  $R_{max}$ , на процессы в фотослое во время старения — различиями этих двух характеристик или различиями методов их измерения — пока сказать нельзя.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. И. Брейдо, Изв. Гл. астрон. обсерв. (Пулково), 1956, 20, вып. 155, 141.
- [2] А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 187.
- [3] Ю. Н. Гороховский, В. В. Левина, Оптико-механ. пром., 1966, 33, № 10, 24.
- [4] А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 279.

М. И. БЕРШАДСКИЙ

### ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ИЗ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ВУАЛИРОВАНИЕ ФОТОБУМАГ ПРИ ХРАНЕНИИ

Среди различных факторов, определяющих изменение сенситометрических характеристик фотослоев при хранении, имеется особая группа до сих пор не изучавшихся и не принимавшихся во внимание ни работниками промышленности, ни торговли. Речь идет об упаковочных материалах, в частности бумагах и картонах.

Даже при одинаковом хранении одних и тех же фотоматериалов степень изменения их свойств оказывается сильно и рядом различной. Об этом известно давно, особенно с тех пор, как продукция нашей фотографической промышленности стала экспортироваться в тропические страны, где высокая температура и высокая влажность делают такие различия особенно заметными уже через небольшие сроки хранения. Однако все эти сведения известны не из научно-технической литературы, а из коммерческой документации и серьезному обсуждению и исследованию не подвергались. Между тем есть все основания полагать, что причиной наблюдавшихся недопустимо быстрых изменений свойств фотоматериалов являлось, по крайней мере в большинстве случаев, воздействие со стороны упаковочных материалов. Еще в 30-х годах Кэрролл и Хаббард\* наблюдали, что в местах соприкосновения упаковочного материала со светочувствительным слоем возникает вуаль. Однако и по сей день природа этой вуали остается невыясненной. Вот почему нам представлялось целесообразным провести описываемую ниже работу.

При постановке этой работы мы исходили из того, что химическое взаимодействие упаковки с фотографическим слоем протекает прежде всего за счет содержащихся в первой восстановителей или окислителей. Поскольку наиболее отчетливо именно вуализующее действие упаковки, можно думать, что главную роль в данном случае играют восстановители, а не окислители, так как последние должны были вызывать не вуализацию, а десенсибилизацию. Действительно, в ходе наших опытов, излагаемых ниже, окислители не были обнаружены ни в одном из исследуемых нами образцов, тогда как восстановители нередко обнаруживались в значительных количествах.

Для опытов были получены образцы упаковок от фабрики фотобумаг № 4 (Ленинград), фабрики киноплёнки № 5 (Переславль-Залесский), фабрики № 6 (Красноярск), Шосткинского химического завода и Казанского химического завода им. Куйбышева. Данные о них приведены в табл. 1.

\* B. Carroll, D. Hubbard, J. Res. Nat. Bur. St., 1931, 7, 219; 1934, 12, 223.

Таблица 1  
Образцы упаковочных материалов, использованные для определения содержания окислителей и восстановителей

№ п/п	Наименование бумаги	ГОСТ	Изготовитель
1	Бумага светонепроницаемая марки «А»	4665-62	Марийский бумажный комбинат, г. Волжск
2	Бумага светонепроницаемая марки «Б»	4665-62	То же
3	Бумага черно-красная марки «В»	4665-62	То же
4	Кашированная алюминиевая фольга	618-50	Михайловская бумажная фабрика, Лен. обл.
5	Картон коробочный	7933-56	Марийский бумажный комбинат, г. Волжск
6	Картон переплетный	7950-56	Жидачевский бумажный комбинат
7	Картон пресс-шпан марки «Б»	6983-54	Фабрика техкартонов «Пролетарий», г. Сурок
8	Картон хром-эрац, вес 1 м <sup>2</sup> 450 г	—	То же
9	Бумага обложечная марки «В»	3922-55	Жидачевский бумажный комбинат
10	Подпергамент импортный	—	Финляндия
11	Картон гофрированный марки «Т»	7376-55	Изготовитель неизвестен
12	Картон коробочный	7933-56	Марийский бумажный комбинат, г. Волжск
13	Картон хром-эрац, вес 1 м <sup>2</sup> 550 г	—	Финляндия
14	Бумага светонепроницаемая	—	ГДР
15	Картон пресс-шпан (опытный)	6983-54	Изготовитель неизвестен
16	Бумага парафинированная	—	Финляндия
17	Картон гофрированный марки «Д»	7376-55	Изготовитель неизвестен
18	Подпергамент	1760-53	Шкловская бумажная фабрика «Спартак» Финляндия
19	Картон хром-эрац, вес 1 м <sup>2</sup> 250 г	—	Финляндия

Таблица 2  
Количества восстановителей в образцах упаковочных материалов

№ п/п	Объем всей выжимки, мл	Разница между объемами титрующего раствора, попавшего на титрование образца и холостой пробы, мл		Количество восстановителей в выжимке, мг-экв. вода/2 дм <sup>2</sup>	
		гор. выт.	хол. выт.	гор. выт.	хол. выт.
1	100	Нет	Нет	Нет	Нет
2	100	0.02	Нет	0.10	Нет
3	100	0.06	0.01	0.30	0.05
4	100	Нет	Нет	Нет	Нет
5	250	0.51	0.22	6.5	2.83
6	250	0.22	0.19	2.8	2.2
7	250	0.22	0.11	2.8	1.3
8	250	0.18	0.16	2.3	2.0
9	100	0.07	Нет	0.36	Нет
10	100	Нет	Нет	Нет	Нет
11	250	16.63	10.12	211	123
12	250	0.54	0.13	6.9	1.6
13	250	0.06	0.01	0.76	0.05
14	100	Нет	Нет	Нет	Нет
15	250	0.36	0.19	4.6	2.4
16	100	Нет	Нет	Нет	Нет
17	250	1.65	0.77	21	9.8
18	100	Нет	Нет	Нет	Нет
19	250	0.06	0.01	0.76	0.05

Все виды упаковок были исследованы на наличие в них окислителей и восстановителей. Определение проводили методом подометрии с применением горячей и холодной вытяжек. Такое определение восстановителей вызвано необходимостью убедиться в том, что при горячей вытяжке восстановители не улетучиваются, а при холодной — действительно происходит их вытяжка. Было установлено, что восстановители имеются как в горячей, так и в холодной вытяжках, причем в холодных вытяжках их значительно меньше (табл. 2).

По содержанию восстановителей в вытяжках все исследованные образцы можно подразделить на три группы: не содержащие восстановителей (образцы №№ 1, 4, 10, 14, 16 и 18); содержащие сравнительно небольшое количество восстановителей (в пределах до 7 мг-экв.); содержащие сравнительно большое количество восстановителей — 20 и более мг-экв. (образцы №№ 11 и 17).

Далее мы изучали влияние восстановителей из образцов на старение фотобумаги. Ускоренному термостатному старению подвергали два вида фотобумаг — Бромпортрет и Унибром. Старение проводили двумя методами — контактным, когда упаковочный материал находился в контакте со светочувствительным слоем, и бесконтактным. Относительная влажность 90 и 65% поддерживалась водно-глицериновыми растворами. Продолжительность опытов составляла 48, 60, 72, 84, 96 и 120 час. За эталон сравнения принималась фотографическая бумага, подвергавшаяся старению в термостате без упаковочного материала.

Контактному термостатному старению подвергалась фотографическая бумага со всеми видами упаковок. В результате этих опытов было установлено, что бумага Бромпортрет подвергается старению больше, чем Унибром; она же более чувствительна к действию восстановителей упаковок. Было найдено монотонное падение светочувствительности, контрастности, полезного интервала экспозиций с увеличением продолжительности опыта, а также с увеличением относительной влажности. В то же время отмечался рост вуали. Начиная с первого опыта было замечено увеличение оптической плотности вуали с увеличением содержания восстановителей в упаковке. Сенситограммы в контакте с образцами №№ 1, 4, 10, 16, 18, не содержащими восстановителей, давали такую же вуаль, как и эталон.

Было установлено, что восстановители упаковки не снижают непосредственно светочувствительности и других показателей, т. е. они не являются десенсибилизаторами, но определено повышают вуаль. Именно это повышение вуали и является первичной причиной изменения всех остальных сенситометрических показателей в наших опытах.

Так как фотографические бумаги по сравнению с негативными материалами имеют малую светочувствительность и ее снижение оказывает малое влияние на практическое использование бумаг, но вуаль у них совершенно недопустима, то основным критерием, по которому можно судить о старении бумаг, является вуаль.

Однако зависимость прироста вуали от содержания восстановителей в упаковке оказалась довольно сложной. Так, увеличение содержания восстановителей в десятки и даже в сотни раз не обязательно приводило к такому же увеличению плотности вуали. Это утверждение становится очевидным из рассмотрения данных, относящихся к проклеенному гофрированному картону (образец № 11). Содержание восстановителей в этом виде упаковки в сотни раз превышает их содержание в других видах, тогда как плотность вуали после проявления увеличилась только вдвое.

На сенситограмме, контактировавшей с гофрированным картоном, были также замечены вуаль и периодические черные полосы в местах

соприкосновения с гофрировкой упаковки. Это свидетельствует о влиянии восстановителей (прежде всего из состава проклейки) на светочувствительный слой. Учитывая отмеченные ранее различия уровней вуали для разных упаковок, следует предположить, что в местах соприкосновения с гофрировкой действуют все восстановители упаковки, а в остальных местах только некоторые из них, и притом, по всей видимости, летучие. Так возникла мысль специально искать в упаковочных материалах летучие восстановители и выяснить их специфическую роль в старении фотографических бумаг. Это тем более важно, что обычно упаковка не находится в контакте со слоем.

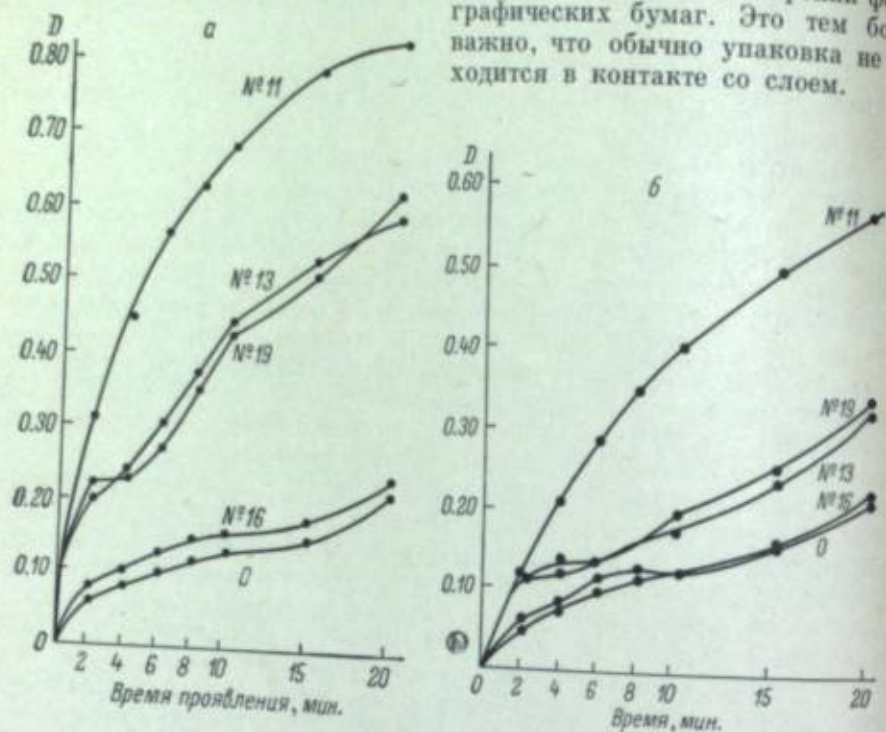


Рис. 1. Влияние восстановителей на вуалеобразование фотобумаг при введении упаковки в водно-глицериновый раствор (а) и в пары над этим же раствором (б). 0 — контрольный образец фотобумаги, не испытывавший влияния упаковок.

Так как по количеству восстановителей все упаковочные материалы были нами разбиты на три группы, то в дальнейшем мы ограничились использованием только следующих типичных представителей из каждой группы:

- образец № 16, не имеющий восстановителей;
- образцы №№ 13 и 19, имеющие небольшое и притом одинаковое количество восстановителей;
- образец № 11, имеющий наибольшее количество восстановителей.

Опыты по исследованию влияния восстановителей упаковки на старение фотобумаги бесконтактным методом проводили двумя способами. Первый способ заключался в том, что мелко нарезанные образцы упаковки погружали в раствор, который поддерживал заданную относительную влажность в эксикаторе, а во втором случае мелко нарезанные образцы упаковки помещали на специальной сетке над тем же раствором. В обоих случаях на этой же сетке в вертикальном положении помещали образцы фотобумаги. Надлежало сравнить, одинаково ли действуют восстановители упаковки в обоих случаях на фотобумагу.

Анализируя данные рис. 1, можно сделать вывод, что агрессивность восстановителей по отношению к светочувствительному слою соответ-

ствует их количеству в упаковке. Однако следует отметить, что восстановители, находящиеся в водно-глицериновом растворе, вызывают вдвое более интенсивное вуалеобразование, чем восстановители, находящиеся в парах. Это согласуется со сделанным предположением о преимущественном влиянии летучих восстановителей. В случае, когда упаковка находится в растворе, происходит растворение солей, содержащих восстановители, а затем испарение последних вместе с водой. В другом случае летучие восстановители переносятся парами воды, окружающими упаковку. Таким образом, можно сделать вывод, что главным источником доставки восстановителей к светочувствительному слою является влага, а воздействие их на слой не зависит от того, находится ли упаковочный материал в контакте со светочувствительным слоем или нет.

Для доказательства того, что именно восстановители вызывают наблюдаемый нами рост вуали, мы производили проявление фотографической

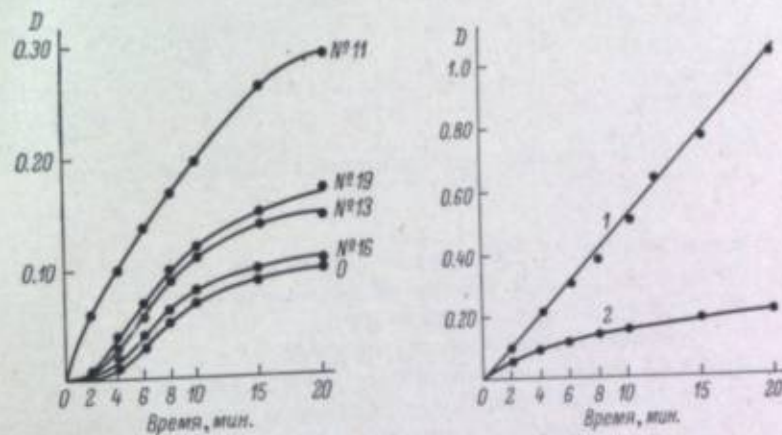


Рис. 2. Влияние восстановителей упаковок на вуалеобразование фотобумаг при введении вытяжки в проявитель.

Рис. 3. Влияние восстановителей в модельном опыте на вуалеобразование фотобумаг. 1 — параформальдегид; 2 — сернокислое железо.

бумаги в растворах, содержащих в 1 л проявителя одинаковый объем (300 мл) вытяжки из разных образцов (рис. 2). Эталоном служило проявление бумаги в проявителе с заменой вытяжки таким же объемом дистиллированной воды (обозначено 0) (рис. 2).

Можно констатировать, что восстановители, находящиеся в упаковочных материалах, как и следовало ожидать, оказывают сильное влияние на вуалеобразование. Одновременно следует заметить, что увеличение плотности вуали не находится в количественном соответствии с содержанием восстановителей в образцах. Это снова наводит на мысль, что в образцах бумаги находятся различные восстановители, которые по-разному действуют на светочувствительный слой. Кроме того, ранее уже отмечалось, что восстановители упаковки, находящиеся в водно-глицериновом растворе для поддержания заданной влажности, воздействуют иначе, чем когда они находятся в парах вместе со светочувствительным слоем. Все это побудило нас поставить модельный опыт, в котором в один эксикатор вводился заведомо летучий восстановитель — (параформальдегид), а в другой — нелетучий (сернокислое железо). Относительная влажность поддерживалась равной 65 и 90% при температуре 55° С (рис. 3).

Как можно видеть, летучий восстановитель при проявлении вызывает сильный рост вуали, а нелетучий практически не дает вуали, отличной

от наблюдаемой во время старения при тех же значениях влажности и температуры в отсутствие восстановителей.

Если сравнить результаты рис. 1 с результатами модельного опыта (рис. 3), то можно сделать вывод, что наиболее активными восстановителями, находящимися в упаковочном материале, являются летучие восстановители.

С целью предложения для практических нужд простого метода определения летучих восстановителей в упаковках мы создали установку,

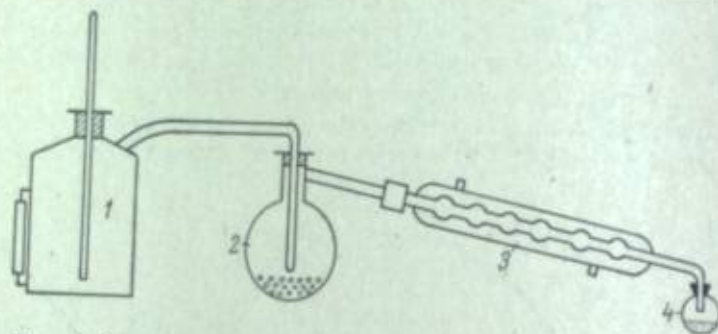


Рис. 4. Схема установки для определения летучих восстановителей в упаковке.

представленную на рис. 4. Установка состоит из парообразователя (1) с предохранительной трубкой. Из парообразователя пар поступает в колбу Юрца (2) по трубке, которая доходит почти до самого ее дна. Здесь же помещается нарезанный на мелкие кусочки упаковочный материал. В холодильнике (3) пары с восстановителями конденсируются, и конденсат собирается в приемнике (4). После получения 100 мл жидкости производится титрование иодом. С помощью этой установки мы определили содержание летучих восстановителей во всех ранее исследованных 19 образцах (табл. 3).

Результаты определения летучих восстановителей в упаковочных материалах

Таблица 3

№ образца	Объем воды, необходимый для титрования, мл	Разница между объемами титрующего раствора, пошедшего на титрование образца, и холостой пробы, мл	Количество восстановителей в вытеснен. воде/2 дм <sup>3</sup>	№ образца	Объем воды, необходимый для титрования, мл	Разница между объемами титрующего раствора, пошедшего на титрование образца, и холостой пробы, мл	Количество восстановителей в вытеснен. воде/2 дм <sup>3</sup>
1	0.13	Нет	Нет	11	0.30	0.17	1.2
2	0.14	0.01	0.05	12	0.15	0.02	0.10
3	0.17	0.04	0.20	13	0.17	0.04	0.20
4	0.13	Нет	Нет	14	0.13	Нет	Нет
5	0.15	0.02	0.10	15	0.18	0.05	0.25
6	0.135	0.015	0.07	16	0.13	Нет	Нет
7	0.15	0.02	0.10	17	0.23	0.10	0.50
8	0.23	0.10	0.50	18	0.13	Нет	Нет
9	0.16	0.03	0.15	19	0.16	0.03	0.15
10	0.13	Нет	Нет				

В связи с полученными результатами рассмотрим еще раз соотношение между плотностью вуали и содержанием восстановителей в образцах, но теперь уже не всех, а только летучих. Если раньше образец № 11 отличался от сравниваемых с ним образцов №№ 13 и 19 в 300 раз

(табл. 2), то теперь различие между ними остается только семикратным (табл. 3), и если строгого соответствия между скоростью вуалеобразования и содержанием восстановителей мы все еще не получили, то основной источник расхождений во всяком случае устранен.

## Выводы

На основании изложенного мы считаем необходимым сделать следующие предложения.

1. Необходимо подвергнуть изменению действующий ГОСТ 4665-62 на светонепроницаемую бумагу для упаковки кинофотоматериалов. До сих пор считалось, что упаковка защищает светочувствительный слой от действия агрессивных компонентов газообразной среды, в то время как в ряде случаев она, по нашим данным, служит источником таких компонентов. Поэтому необходимо оговорить в ГОСТе допустимое содержание летучих восстановителей в упаковочных материалах.

2. В связи с наличием в упаковке для фотоматериалов летучих восстановителей необходимо иметь простой метод их обнаружения и узаконить его в ГОСТе. В качестве такого метода (до появления более совершенного) можно использовать предложенный нами в данной работе.

А. Л. КАРТУЖАНСКИЙ, В. И. МАТВИЕНКО, Л. И. ШУР,  
А. Ф. ЮРЧЕНКО

### РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОЧНОЙ ПОДЛОЖКИ КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА ВУАЛИРОВАНИЯ ФОТОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ХРАНЕНИИ

Как было нами показано [1], пленочные подложки фотослоев обладают способностью люминесцировать под действием ядерных частиц. Интенсивность такой радиолюминесценции (РЛ) мала при комнатной температуре, но с понижением температуры растет, по крайней мере для негорючей триацетатной подложки, и при низких температурах может явиться причиной возникновения почернений, во много раз превосходящих почернение от прямого действия частиц на фотоэмульсионный слой. Цель данной работы состоит в том, чтобы проанализировать возможное действие такого непрямого радиолюминесцентного влияния фона частиц на фотослой при комнатной температуре за длительное время и оценить, в какой мере это действие может ухудшить сохраняемость слоев путем постепенного их вуалирования. Хотя некоторые величины, используемые в приводимых ниже оценках, известны недостаточно хорошо, иногда лишь с точностью до порядка величины, даже такие полукачественные оценки могут, по нашему мнению, представить определенный интерес, тем более что они не противоречат опыту.

Интенсивность первичных частиц космического фона на уровне моря составляет по разным оценкам от 0.1 до 0.3 частиц ( $\text{см}^2 \cdot \text{сек.}$ ) в телесном угле 1стерадиан, т. е.  $\sim 1$  частицы/( $\text{см}^2 \cdot \text{сек.}$ ) от полусферы. Кроме этого, на поверхность Земли падают также вторичные частицы, проникновению которых в помещения (тем более складские) препятствуют стены, перекрытия и т. п.

Ввиду приблизительности оценок будем считать, что указанная выше интенсивность включает и вторичные частицы. Наконец, имеются еще и частицы радиоактивного фона, число которых обычно много меньше, чем частиц космического фона, и может в нашем приближении не учитываться. Если это как-то и повлияет на последующие оценки, то лишь в сторону их уменьшения.

Ионизирующую способность всех рассматриваемых нами фоновых частиц примем близкой к релятивистскому минимуму (хотя и это будет некоторым приуменьшением), который составляет для частиц тяжелее электрона и для сред с небольшим атомным номером  $\sim 2$  Мэв/( $\text{г} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Положим, что толщина подложки составляет 200—250 мк; такое значение, возможно, даже несколько приуменьшено, если учесть, что частицы могут входить в подложку под любыми углами. Торможением частицы в эмульсии, если она влетает не со стороны подложки, будем пренебрегать; это также

может несколько уменьшить взаимодействие частицы с подложкой, но для частиц на космического фона вряд ли имеет какое-либо значение. Следовательно, передача энергии подложке будет локализована в слое, толщина которого в единицах массы лежит в пределах  $\geq 0.03$  г/см<sup>2</sup> (принимая плотность подложки 1.2—1.5 г/см<sup>3</sup>). В таком слое рассматриваемые нами частицы оставляют по крайней мере  $\sim 60$  кэв каждая.

Точные данные о выходе РЛ рассматриваемых подложек неизвестны. Однако, по несколько заниженным данным (они почти 10-летней давности [2]), хорошие пластмассовые сцинтилляторы при оптимальных условиях имеют выход РЛ  $\sim 0.014$  фотона/эв. Для негорючей подложки максимальный выход РЛ безусловно высок, но лишь при температурах ниже  $-150^\circ \text{C}$ ; при переходе к комнатной температуре он понижается на 2 порядка [1], и для нашего расчета разумно принять значение выхода  $\sim 10^{-4}$  фотона/эв. По-видимому, такое же значение можно приписать и горючей подложке, поскольку при комнатной температуре ее РЛ имеет примерно ту же интенсивность, что и РЛ негорючей подложки [1].

Из сделанных оценок для энерговыделения фоновых частиц и выхода РЛ в подложке легко найти, что при комнатной температуре за сутки с 1 см<sup>2</sup> подложки будет испущено  $6 \cdot 10^5$  фотонов, причем как раз в спектральной области, полностью поглощаемой галогенидом серебра. Чтобы выяснить, какое действие может иметь такая экспозиция, зададимся конкретным фотографическим слоем: выберем, например, высокочувствительную негативную пленку типа Панхром-10. Все необходимые данные для нее содержатся в справочнике [3]; однако эти данные относятся к 1955 г., и для пленки более позднего выпуска должны быть несколько изменены. В частности, используемые нами далее данные о светочувствительности несомненно несколько занижены, но пока достаточно ограничиться и ими.

В области длин волн  $\sim 400$ — $450$  мк чувствительность рассматриваемой пленки к монохроматическому свету составляет  $\sim 20$  см<sup>2</sup>/эрг для плотности почернения 1.0 над вуалью. Если перейти от плотности 1.0 к плотности 0.1 по характеристическим кривым, приведенным в справочнике [3], то чувствительность возрастает (в зависимости от условий проявления) в 7—10 раз и составляет 150—200 см<sup>2</sup>/эрг, т. е. для получения плотности 0.1 требуется экспозиция 0.005—0.007 эрг/см<sup>2</sup> или (при энергии фотона в сине-фиолетовой области  $\sim 3$  эв)  $3$ — $4 \cdot 10^9$  фотонов/см<sup>2</sup>. Сопоставляя это значение с вычисленной выше суточной экспозицией за счет РЛ, можно, казалось бы, сделать вывод, что ситуация совершенно безопасна и что плотность вуали 0.1 будет достигнута только за много лет хранения. Более того, если учесть падение чувствительности за счет старения и в особенности за счет эффекта невазвзаимозаместимости при очень длительных выдержках, то оказывается, что плотность 0.1 не будет достигнута вообще ни за какие мыслимые сроки хранения. Однако, как мы сейчас увидим, такая безопасность является только кажущейся, а сам подход к оценке действия РЛ должен быть существенно изменен.

В самом деле, эффект невазвзаимозаместимости при больших выдержках, на который мы только что ссылались, возникает потому, что одно и то же число актов поглощения отдельных фотонов в каждом микрокристалле растягивается на все больший временной интервал. Вследствие возрастания среднего интервала между двумя последовательными актами поглощения возрастает и наиболее «опасный» интервал после первого акта поглощения и соответственно образования первого атома серебра в будущем центре скрытого изображения. Однако в случае экспонирования слоя излучением РЛ происходит разбивка суммарной экспозиции как бы на ряд очень кратковременных импульсов, в каждом из которых сразу генерируется несколько фотонов, а следовательно, интервал между

последовательными актами поглощения уменьшается до малой, «неопасной» длительности. Поэтому эффект неважнозаместимости вообще не должен учитываться в такой ситуации.

Рассмотрим действие каждого импульса, связанного с попаданием в подложку одной из фоновых частиц. За время, достаточно малое по сравнению с любым элементарным актом фотографического процесса, частица передает подложке не менее 60 кэв и тем самым генерирует не менее 6 фотонов, сразу же поглощаемых микрокристаллами, ближайшими к месту генерации (поскольку коэффициент поглощения очень велик). Для сообщения одному микрокристаллу эмульсии типа Панхром-10 способности к проявлению достаточно в среднем как раз такое число фотонов [4], и можно принять (с оговорками, которые будут рассмотрены дальше), что каждый импульс в принципе способен вызвать образование центра проявления в одном микрокристалле. Эти центры, по-видимому, сохраняются, даже если между действием импульса и проверкой эмульсионного слоя на вуалирование пройдет значительный срок, так как регрессия после действия света, особенно в высокочувствительных эмульсиях, незначительна [5].

За сутки, как уже говорилось, на  $1 \text{ см}^2$  подложки падает  $10^5$  частиц, а следовательно, становится проявляемым такое же число микрокристаллов; если довести срок хранения до года, то проявляемыми станут уже  $3 \cdot 10^7$  микрокристаллов/ $\text{см}^2$ . Принимая объем микрокристалла рассматриваемой эмульсии равным  $10^{-12} \text{ см}^3$ , получим его массу  $6.5 \cdot 10^{-12} \text{ г}$ , из которой на долю серебра приходится 60%. Как легко убедиться, после года хранения полное проявление пленки типа Панхром-10 должно дать  $10^{-6} \text{ г/см}^2$  проявленного серебра. Поскольку фотометрический эквивалент этой пленки [6] для малых плотностей почернения ( $\leq 0.1$ ) близок к  $10^{-4} \text{ г/см}^2$ , то плотность вуали, вызванной действием РЛ, должна составить  $\sim 0.1$ .

Полученное значение, разумеется, сугубо ориентировочно. Так, не обязательно считать, что все фотоны, генерируемые одной частицей, попадут в один и тот же микрокристалл, или хотя бы вылетят в одном и том же направлении, или не будут поглощены подложкой. Здесь нужен некий поправочный множитель меньше единицы, учитывающий различия между числом генерируемых фотонов и числом тех из них, которые поглощаются в одном микрокристалле, но для его вычисления нет никаких надежных данных. Поэтому мы пошли по иному пути и попробовали оценить поправочный множитель прямым «прикладным» опытом. Опыт состоял в экспонировании пленки типа Панхром-10 через подложку от  $\alpha$ -источника  $U^{233}$  (энергия частиц 4.8 Мэв) с интенсивностью  $4 \cdot 10^5$  частиц/ $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ . (в направлении пленки) в течение 5 мин. при комнатной температуре. Так как частицы полностью поглощались подложкой, то за время экспонирования подложке была передана энергия  $\sim 10^{13}$  эв и, следовательно, генерировано  $\sim 10^9$  фотонов/ $\text{см}^2$ , отчего должны были стать проявляемыми  $\sim 1.5 \cdot 10^6$  микрокристаллов/ $\text{см}^2$ . Поэтому следовало ожидать образования  $6 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$  проявленного серебра или плотности почернения  $\sim 0.3$ , так как для таких плотностей фотометрический эквивалент составляет  $\leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2$  [6]. Опыт дал плотность почернения  $\sim 0.1$ , что следует признать исключительно хорошим совпадением, учитывая сделанные приближения. Вместе с тем из полученного результата следует, что поправочный множитель не мал по сравнению с единицей, т. е. что попадание всех одновременно генерируемых фотонов в один микрокристалл — случай нередкий.

Следует ответить теперь на вопрос, имеются ли опытные подтверждения возникновения ожидаемой вуали при хранении. Хотя никаких данных такого рода в литературе, насколько нам известно, не встречается,

имеется хорошо известный, но никак не объясненный факт — много меньшая стабильность эмульсий при поливе их на пленочную подложку, нежели при поливе их на стекло (см., например, [7]). Эта нестабильность, обусловленная прежде всего ростом вуали, несмотря на присутствие в эмульсии органических стабилизаторов, вполне может явиться следствием именно РЛ, тем более, что иные объяснения, вроде влияния кислот подслоя пленки, явно отпадают (см. [8]), а по порядку величины наблюдаемый эффект (рост вуали  $\sim 0.1$  за год) соответствует ожидаемому на основании сделанных выше расчетов.

Более того, следующие проведенные нами опыты могут рассматриваться как непосредственное подтверждение расчета. Высокочувствительная негативная эмульсия, используемая для пленки типа Панхром-10, но без оптического сенсibilизатора (который в данном случае и не нужен), поливалась на триацетатную и на стеклянную подложку и хранилась в течение 8 месяцев при температуре  $0^\circ \text{C}$ . После этого срока эмульсия была смыта с половины пленки и полита на стекло; одновременно эмульсия была также смыта с половины стекла и полита на пленку. Несмытые половинки остались в качестве контроля и хранились еще 7 месяцев в тех же условиях вместе со слоями, у которых была сменена подложка. Измерения вуали производились в начале опыта, при смене подложки и в конце опыта. Результаты измерений приведены ниже.

Вариант опыта	Прирост оптической плотности вуали
Слой на пленочной подложке, 8 месяцев	$0.07 \pm 0.02$
15 месяцев	$0.14 \pm 0.03$
Слой на стеклянной подложке, 8 месяцев	$0.02 \pm 0.02$
15 месяцев	$0.00 \pm 0.03$
Слой, перенесенный со стекла на пленку, 15 месяцев	$0.08 \pm 0.03$
Слой, перенесенный с пленки на стекло, 15 месяцев	$0.06 \pm 0.03$

Как можно видеть из этих данных, во всех вариантах именно пленочная подложка является источником роста вуали, а стекло, не обладающее сколько-нибудь заметной РЛ в этих условиях, вуали не дает. По порядку величины плотность вуали на пленочной подложке соответствует ожидаемой. Разумеется, данный случай является в известном смысле предельным, так как объектом является эмульсия высшей чувствительности; тем не менее он показывает, что хотя бы по отношению к некоторым эмульсиям опасения в связи с существованием РЛ пленочной подложки являются обоснованными.

Необходимо в заключение еще раз коснуться упоминавшихся выше наших данных [1] о том, что при понижении температуры до  $-60^\circ \text{C}$  и ниже происходит значительное увеличение интенсивности РЛ триацетатной подложки (РЛ нитроцеллюлозной подложки практически от температуры не зависит вплоть до  $-196^\circ \text{C}$ ). При низких температурах выход РЛ возрастает на 2 порядка, а чувствительность эмульсии если и убывает, то в значительно меньшей степени.

Поэтому во всех случаях, когда длительное пребывание фотослоя на негорючей подложке при низких температурах неизбежно по условиям его использования, вуалирующее действие РЛ может оказаться очень значительным. Возможно даже, что специально для таких целей следует изготавливать фотослой на горючей подложке.

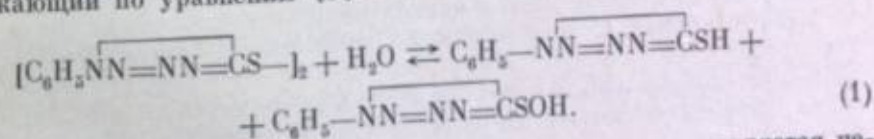
- [1] А. Л. Картужанский, В. И. Матвиенко, Т. М. Трегубова, Л. И. Шур, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1968, 13, 55.  
 [2] И. М. Розман, С. Ф. Килин, Усп. физ. наук, 1959, 69, 459.  
 [3] Ю. Н. Гороховский, С. С. Гилев (редакторы). Свойства фотографических материалов на прозрачной подложке. ГТТИ, М., 1955, стр. 128—132.  
 [4] П. В. Мейкляр, Ж. эксперим. и теор. физики, 1952, 23, 217.  
 [5] А. Л. Картужанский, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, 1, 321.  
 [6] Г. П. Фаерман, Н. Н. Шишкина, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1962, 7, 26.  
 [7] А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1967, 12, 187.  
 [8] В. И. Шеберстов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1959, 4, 241.

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ И АНТИВУАЛИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЯВИТЕЛЯХ

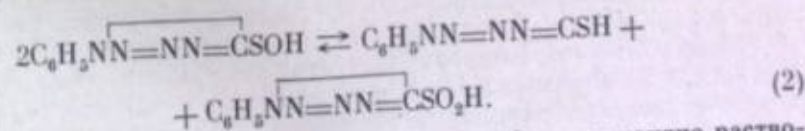
В. А. ПАВЛОВА

##### АНТИВУАЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-5-МЕРКАПТОТЕТРАЗОЛА И БИС(1-ФЕНИЛТЕТРАЗОЛИЛ-5)ДИСУЛЬФИДА

Среди тетразолов и тетразолдисульфидов, обладающих антивуалирующим действием, наибольшее применение получили 1-фенил-5-меркаптотетразол и бис(1-фенилтетразолил-5)дисульфид [1]. В результате физико-химических исследований было установлено, что 1-фенил-5-меркаптотетразол, являясь довольно сильной кислотой (константа диссоциации  $4.6 \cdot 10^{-4}$ ), образует трудно растворимый меркапид серебра, растворимость которого очень мало меняется с изменением pH среды [2] (произведение растворимости при  $25^\circ \text{C}$  равно  $1 \cdot 10^{-14}$ ). Вследствие этого при взаимодействии фенилмеркаптотетразола с ионами серебра при любых условиях один моль фенилмеркаптотетразола связывает один г-ион серебра. Бис(1-фенилтетразолил-5)дисульфид (в дальнейшем называемый дисульфидом) не содержит протолитического водорода, при  $20^\circ \text{C}$  нерастворим в воде, плохо растворяется в спирте и гораздо лучше в ацетоне. Его взаимодействию с ионами серебра предшествует гидролиз, протекающий по уравнению [3]:



Побочный продукт гидролиза — сульфеновая кислота — является нестойкой и легко подвергается окислительно-восстановительному превращению:



Ни сульфиновая, ни сульфеновая кислоты не образуют трудно растворимых серебряных солей, поэтому единственным продуктом взаимодействия гидролизата дисульфида с ионами серебра является меркапид серебра [4].

Методом потенциометрического титрования дисульфида нитратом серебра было установлено, что количественный результат взаимодействия дисульфида с ионами серебра зависит от условий гидролиза: pH среды, содержания воды, температуры, а также от того, что присутствует в реакционной смеси: спирт или ацетон. Гидролиз дисульфида протекает при любом значении pH [4]; прибавление щелочи лишь увеличивает степень гидролиза; так же действует и добавление нитрата



серебра. О степени гидролиза дисульфида можно судить по величине молярного отношения  $\text{AgNO}_3$ /дисульфид в точке эквивалентности (табл. 1).

Таблица 1

Средние результаты некоторых опытов потенциметрического титрования дисульфида нитратом серебра и наоборот [1,4]

№ опыта	Температура, °С	В точке эквивалентности				pH	Степень гидролиза, %
		AgNO <sub>3</sub> /дисульфид	состав растворителя, объем. %				
			H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		
1	18	0.60	55	45	—	—	60
2	18	0.98	91	9	—	2.93	98
3	50	1.00	99	0.5	0.5	3.45	100
4	18	1.20	11	—	89	—	79
5	30	1.51	94	—	6	8.0	100

В первом опыте 0.02 М раствор дисульфида в ацетоне титровался 0.01 М раствором нитрата серебра. Очевидно, эти условия были неблагоприятными для гидролиза дисульфида: действительно, при титровании 0.005 М раствора  $\text{AgNO}_3$  0.05 М раствором дисульфида в ацетоне (опыт 2) степень гидролиза дисульфида увеличилась.

В третьем опыте титрованию подвергался уже гидролизат дисульфида, который получался вливанием 0.025 М спирто-ацетонового (1 : 1) раствора дисульфида в воду, подогретую до 50° С. Гидролизат имел pH 3.7, и концентрация его в расчете на дисульфид была  $4 \cdot 10^{-4}$  М. При титровании гидролизата взаимодействие фенолмеркаптотетразола с ионами серебра протекало настолько быстро, что все титрование длилось всего 10 мин.

В четвертом опыте 0.0047 М раствор дисульфида в спирте титровался 0.05 М раствором  $\text{AgNO}_3$ . Соотношение нитрата и дисульфида увеличилось до 1.20, несмотря на то что условия гидролиза неблагоприятные: всего 11% воды.

В последнем опыте гидролизат дисульфида, имеющий pH 3.45, титровался серебряно-аммиачным комплексом и в точке эквивалентности pH равнялся 8.0.

Из табл. 1 видно, что все факторы, способствующие увеличению степени гидролиза дисульфида, как то: повышение температуры, содержания воды и pH реакционной смеси, увеличивают отношение  $\text{AgNO}_3$ /дисульфид.

Обращает на себя внимание тот факт, что в присутствии ацетона отношение  $\text{AgNO}_3$ /дисульфид никогда не превышало единицы; если же титрованию подвергался спиртовой раствор дисульфида, то оно было больше единицы.

Для окончательного выяснения влияния природы органического растворителя дисульфида на взаимодействие его с нитратом серебра производилось потенциметрическое титрование гидролизатов дисульфида, приготовленных из ацетонового и спиртового растворов дисульфида [8]. Результаты этих опытов представлены на рис. 1. В точке эквивалентности молярное отношение нитрата серебра к дисульфиду в присутствии спирта равно 1.52, а в присутствии ацетона 1.02. При аналогичном титровании что и дисульфид, найдено, что результат не зависит от того, присутствует ли в титруемом растворе ацетон или спирт.

Отношение нитрата серебра к дисульфиду, равное 1.52, возможно только при условии, что дисульфид был гидролизован на 100% и окислительно-восстановительная реакция по уравнению (2) протекала до конца. Если при гидролизе дисульфида присутствует ацетон, то это соотношение никогда не бывает больше единицы. Очевидно, ацетон препятствует протеканию окислительно-восстановительной реакции (2), связывая сульфеноокислый натрий подобно тому, как он это делает с сульфитом [5]. Из табл. 1 видно, что в присутствии нитрата серебра дисульфид гидролизуется на 100% даже в кислой среде при температуре 18° (опыт № 2). Это объясняется очень малой растворимостью образующегося меркаптида серебра.

Повышение температуры очень ускоряет реакцию гидролиза, о чем можно судить по изменению pH. Например, через 6 мин. после выливания ацетонового раствора дисульфида в воду, нагретую до 40° С, pH смеси равнялся 3.45. Эта величина равна pH раствора фенолмеркаптотетразола, концентрация которого соответствует 50% прогидролизованного дисульфида.

Из работ Г. П. Фаермана с сотрудниками [6, 7] следует, что антиуализирующее действие соединений, которые образуют труднорастворимые серебряные соли, связано со скоростью восстановления этих солей проявителем. Метод исследования заключался в следующем: приготавлился устойчивый золь серебряной соли, а затем судили о скорости восстановления проявителем по нарастанию оптической плотности, измеряемой дифференциальным фотоэлектрическим колориметром ФЭКМ.

Данный метод был использован для выяснения влияния побочных продуктов гидролиза дисульфида — сульфеноокислого натрия и ацетон-сульфеноокислого натрия — на скорость восстановления проявителем Чибисова (без бромида калия) устойчивых золь меркаптида серебра. Прежде всего была разработана методика [8] получения золь меркаптида серебра с возможно близкой степенью дисперсности из растворов фенолмеркаптотетразола и из гидролизатов дисульфида. Сравнение степени дисперсности полученных золь производилось с помощью визуального нефелометра. Восстановление золь меркаптида серебра производилось непосредственно в кювете колориметра. За ходом реакции следили, измеряя время, необходимое для достижения заранее заданных (путем установки отсчетного барабана) оптических плотностей реакционной смеси. Ход реакции восстановления характеризовался кривыми, выражающими зависимость оптической плотности реакционной смеси (D) от времени протекания реакции ( $\tau$ ).

На рис. 2 кривая 1 показывает скорость восстановления 1%-го золь меркаптида серебра, а кривая 2 — также 1%-го золь меркаптида серебра, но приготовленного из гидролизата дисульфида и поэтому содержащего сульфеноокислый натрий.

Как видно из рис. 2, присутствие в золе сульфеноокислого натрия тормозит реакцию восстановления меркаптида серебра. Вероятно, это является следствием адсорбции анионов сульфеноокислого натрия,

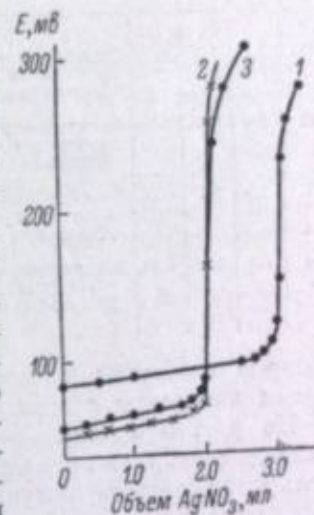


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования гидролизатов дисульфидов и фенолмеркаптотетразола нитратом серебра.

1 — дисульфид в присутствии спирта; 2 — дисульфид в присутствии ацетона; 3 — фенолмеркаптотетразол.

Таблица 2

Влияние дисульфида и фенолмеркаптотетразола на сенситметрические показатели в ходе проявления позитивной пленки МЗ [8]

Время проявления, мин.	Без антиувалирующих веществ			Антиувалирующие вещества	0.2·10 <sup>-4</sup> М/л			0.6·10 <sup>-4</sup> М/л			1.0·10 <sup>-4</sup> М/л			1.5·10 <sup>-4</sup> М/л		
	S	γ	D <sub>0.2</sub>		S <sub>0.2</sub>	γ	D <sub>0.2</sub>	S <sub>0.2</sub>	γ	D <sub>0.2</sub>	S <sub>0.2</sub>	γ	D <sub>0.2</sub>	S <sub>0.2</sub>	γ	D <sub>0.2</sub>
1	0.7	1.4	0.03	Фенолмеркаптотетразол Дисульфид	0.55	1.5	0.02	0.50	1.7	0.02	0.45	1.7	0.02	0.45	1.7	0.02
2	0.9	2.05	0.08	Фенолмеркаптотетразол Дисульфид	0.80	2.0	0.06	0.70	2.1	0.06	0.60	2.1	0.06	0.55	2.1	0.06
3	1.0	2.2	0.12	Фенолмеркаптотетразол Дисульфид	0.95	2.4	0.12	0.80	2.2	0.08	0.70	2.4	0.08	0.65	2.3	0.06
4	1.2	2.5	0.20	Фенолмеркаптотетразол Дисульфид	1.00	2.5	0.16	0.85	2.3	0.12	0.80	2.5	0.12	0.70	2.3	0.12
					0.95	2.5	0.16	0.80	2.4	0.12	0.80	2.3	0.08	0.65	2.3	0.08

которые сообщают коллоидным частицам отрицательный заряд и тем самым понижают скорость восстановления.

На рис. 3 кривая 1 — скорость восстановления 2.8%-го золя меркаптида серебра, а кривая 2 — золя меркаптида, но в присутствии ацетонсульфеновокислого натрия. Ход кривых показывает, что присутствие в золе ацетон-сульфеновокислого натрия не оказывает заметного влияния на скорость реакции восстановления мер-

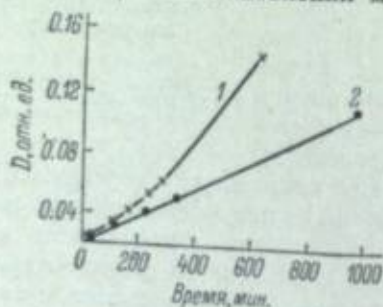


Рис. 2. Кинетика восстановления 1%-го золя меркаптида серебра.

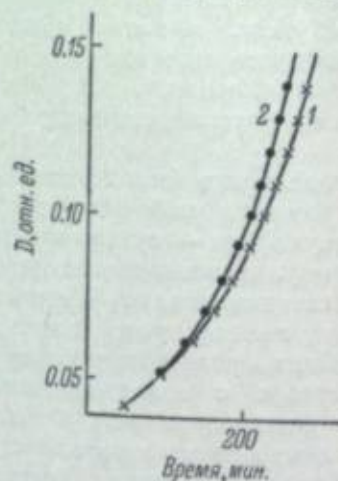


Рис. 3. Кинетика восстановления 2.8%-го золя меркаптида серебра в зависимости от присутствия ацетон-сульфеновокислого натрия.

Обозначения кривых в тексте.

каптида серебра. Поэтому при добавлении к проявителю ацетоновых растворов дисульфида и фенолмеркаптотетразола их эквимолекулярные количества должны производить одинаковое антиувалирующее действие. В этом можно убедиться сопоставлении данных табл. 2. Следовательно, ацетон-сульфеновокислый натрий антиувалирующим действием не обладает. Дисульфид, получаемый на заводе красителей окислением фенолмеркаптотетразола, находит широкое применение при изготовлении бу-

мажных эмульсий. Обычно его применяют в виде 1%-х спиртоацетоновых растворов, которые добавляют во время эмульсификации или в готовую эмульсию перед поливом.

На основании результатов исследования гидролиза дисульфида (табл. 1) можно утверждать, что если дисульфид был добавлен в раствор бромидов перед эмульсификацией и его содержание не превышало  $3.4 \cdot 10^{-4}$  м/л, то в готовой эмульсии дисульфида уже нет, а содержится лишь меркаптит серебра и ацетон-сульфеновокислый натрий, который не обладает антиувалирующим действием.

## Выводы

Антиувалирующее действие производит не сам бис (1-фенилтетразол-5)-дисульфид, а лишь один из продуктов его гидролиза — 1-фенил-5-меркаптотетразол. Повышение температуры ускоряет реакцию гидролиза, а прибавление нитрата серебра повышает степень гидролиза до 100% даже в кислой среде. Поэтому можно утверждать, что во всех случаях, когда при изготовлении фотобумаг антиувалирующее вещество вводится во время эмульсификации, следует применять не дисульфид, а фенолмеркаптотетразол, так как последний дешевле дисульфида и для достижения одинакового эффекта его потребуется по весу в два раза меньше, чем дисульфида.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. А. Павлова, Г. П. Фаерман, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 95.
- [2] В. А. Павлова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1958, 3, 101.
- [3] R. Stelle, J. Henne-Stark, Prakt. Chem., 1930, 124, 274.
- [4] В. В. Митрофанов, В. А. Павлова, М. И. Файнштейн, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, 10, 273.
- [5] И. Б. Блюмберг, Технология обработки кинофотоматериалов. Изд. «Искусство», М., 1958, 169.
- [6] Г. П. Фаерман, А. П. Плетнев, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 114.
- [7] Г. П. Фаерман, М. И. Файнштейн, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1964, 9, 436.
- [8] В. А. Павлова, Л. К. Гусева, Тр. ЛИКИ, вып. 12, 1967, 17.

Ц. С. АРНОЛЬД, В. С. БРЕМЕНЕР, А. П. СТРЕЛЬНИКОВА,  
Р. А. ЭТИНГЕР

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ И РАСТВОРИМОГО ИОДИДА  
НА ПРОЯВЛЕНИЕ ПЛЕНКИ  
ДЛЯ ЦВЕТНОГО КОНТРАТИШИРОВАНИЯ ТИПА «КП-5»

В настоящее время наметилась тенденция к повышению относительного содержания иодида серебра в эмульсиях для цветных киноплёнок. С другой стороны, в литературе существует мнение, что нестабильность получаемых результатов при обработке цветных плёнок в известной степени обусловлена накоплением в проявляющих растворах веществ, вымывающихся из эмульсионных слоёв плёнки, в первую очередь растворимых иодидов и стабилизаторов [1]. В связи с этим в данной работе было исследовано влияние присутствия в проявителе KI и стабилизаторов — 5-метил-7-окси-1,3,4-триазанолицина (ста-соли) и 1-фенил-5-меркаптотетразола (Ст-47) — на кинетику проявления и сенситометрические характеристики плёнки для цветного контрастирования.

Методика исследования

Работу проводили на опытном образце разрабатываемой в настоящее время новой плёнки КП-5, отличающейся от серийной плёнки КП-4 повышенным содержанием иодида в эмульсии (9 мол. % против 4 мол. % в КП-4), а также новой желтой компонентой, дающей краситель с улучшенной характеристикой спектрального поглощения. Поскольку существовало предположение, что растворимый иодид, образующийся в ходе проявления параллельно с растворимым бромидом, будет одновременно с ним накапливаться в проявителе, было исследовано также влияние на получаемые результаты, во-первых, изменения концентрации KBr в проявляющем растворе и, во-вторых, степени истощения проявителя после проявления в нем того или иного количества плёнки.

Полагая, что все соли серебра равномерно распределяются между эмульсионными кристаллами, т. е. что в каждом из них отношение молярных концентраций AgBr и AgI такое же, как во всей эмульсии в целом, и учитывая, что если проявление эмульсионного кристалла началось, то оно идет до конца, можно считать, что и в проявляющем растворе будет такое же отношение концентраций растворимых солей. Исходя из этого, мы выбрали интервал концентраций, в котором проводилось исследование действия этих веществ. Для плёнки КП-5 отношение молярных концентраций AgBr, AgI и Ag-ста-соли составляет 90.3 : 9.0 : 0.7. Простой расчет показывает, что при таком соотношении на 1 г KBr, образующе-

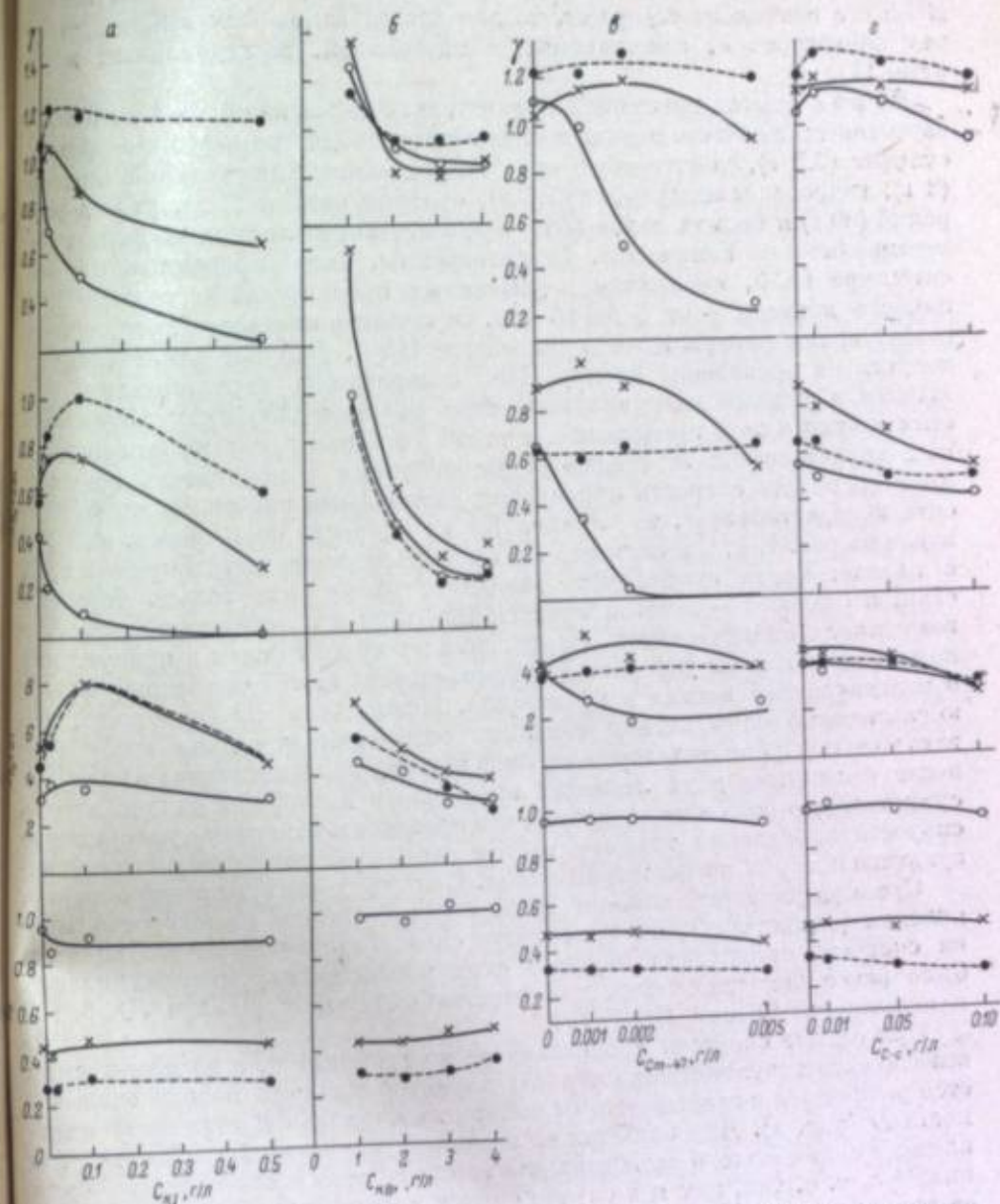


Рис. 1. Зависимость сенситометрических характеристик плёнки КП-5 от концентрации в проявителе: KI (а), KBr (б) и стабилизаторов Ст-47 (в) и ста-соли (г) при времени проявления 10 мин.

Слов: ○ — верхний, × — средний; ● — нижний.

гося в ходе проявления, должно возникать  $-0.14$  г KI и  $\sim 0.01$  г ста-соли. Стабилизатор Ст-47 содержится обычно в эмульсиях в концентрациях, примерно на три порядка меньших, чем ста-соль, но так как пленка КП-5 его вообще не содержит, то для исследования был выбран интервал концентраций, сопоставимый с интервалом, исследованным в работе [1].

Во всех опытах применяли проявитель, содержащий на 1 л, помимо переменных количеств иодида и стабилизаторов, диэтил-*л*-фенилендиаминсульфат (2.3 г), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (2 г), гидроксиламинсульфат (1.2 г), сульфит натрия (2 г), углекислый калий (60 г) и бромид калия (2 г), а при изучении влияния последнего — переменные его количества. Сенситограммы, экспонированные на сенситометре ЦС-2, проявляли в указанных проявителях в течение различного времени — от 6 до 16 мин. Оптические плотности проявленных сенситограмм измеряли на денситометре ЦД-7. Влияние исследованных веществ на проявление пленки КП-5 оценивали по характеристическим кривым и кривым кинетики изменения сенситометрических характеристик пленки в ходе проявления, а также по кривым зависимости указанных характеристик от концентрации вводимых в проявитель веществ. Если оценивать скорость проявления достигаемым значением коэффициента контрастности  $\gamma$ , то влияние KI на скорость проявления, как это видно из рис. 1, а, тем сильнее, чем выше расположен эмульсионный слой в пленке: иодид существенно замедляет проявление только верхнего слоя, а среднего — заметно меньше; при этом его угнетающее действие возрастает с концентрацией. Проявление же нижнего слоя в присутствии иодида даже как бы ускоряется, однако степень этого ускорения убывает с концентрацией иодида в проявителе. Можно было предположить, что эмульсионные слои пленки обладают способностью сильно адсорбировать ионы иода; при достаточно большой концентрации последних в растворе после насыщения двух лежащих выше слоев адсорбция начнет играть существенную роль в нижнем слое, что приведет к заметному уменьшению скорости проявления также и в этом слое. Действительно, опыты, результаты которых представлены в табл. 1, подтвердили это предположение.

Преимущественное влияние иодида в проявителе на скорость проявления (оцениваемую по  $\gamma$ ) верхнего слоя и минимальное его влияние на скорость проявления нижнего слоя многослойных цветных пленок было ранее показано также для негативных пленок ДС-1 и ЛН-3 [2] и позитивной пленки ЦП-7 [1].

При оценке скорости проявления не по величине  $\gamma$ , а по достигаемой величине светочувствительности ( $S$ ) характер влияния иодида оказывается различным в зависимости от выбора критериальной оптической плотности  $D$  (рис. 1). Для больших ее значений, например  $D=0.85+D_0$ , это влияние сильнее всего выражено для верхнего слоя и слабее всего — для нижнего, т. е. так, как и в случае оценки по величине  $\gamma$ . При малых же ее значениях, например  $D=0.10+D_0$ , степень влияния иодида по слоям различного расположения оказывается обратной, а абсолютная величина этого влияния для верхнего и для среднего слоев оказывается заметно меньшей, чем при выборе больших значений  $D$ . На вуали всех трех слоев присутствие иодида в проявителе практически вообще не сказывается.

Все изложенное укладывается в рамки предположения, что влияние иодида при проявлении светочувствительного слоя тем сильнее, чем эффективнее центры проявления в нем, т. е. в конечном счете — чем больше центры скрытого изображения.

В противоположность иодиду растворимый бромид, присутствующий в проявляющем растворе в концентрациях, превышающих его исходное

Таблица 1

Зависимость коэффициента контрастности  $\gamma$  пленки КП-5 от концентрации KI

Концентрация KI г/л	$\gamma$ (10-минутное проявление)		
	синий краситель	зеленый краситель	красный краситель
0.00	1.06	0.96	1.01
0.02	0.70	1.06	1.22
0.10	0.50	0.84	1.18
0.50	0.25	0.62	1.13
1.00	0.15	0.55	0.80
2.00	0.12	0.40	0.70

Таблица 2

Истощение проявителя обычного состава

Количество пленки (м), обработанной в 1 л проявляющего раствора	рН	Содержание г/л	
		КBr	KI
0	10.68	2.08	—
36	10.45	3.00	—

содержание в проявителе (2 г/л), мало влияет на скорость проявления всех трех слоев пленки при оценке скорости по  $\gamma$ , как это показано на рис. 1, б. Существенное влияние на результаты проявления бромид оказывает при концентрациях меньше 2 г/л, причем это влияние не зависит от глубины расположения слоя. Величина  $S$  по обоим упомянутым значениям  $D$  и  $D_0$  (0.10 и 0.85) монотонно убывает с увеличением концентрации бромида, причем приблизительно одинаково для всех трех слоев при любых  $C_{KBr}$  для  $D=0.10+D_0$  и при  $C_{KBr}$  более 2 г/л для  $D=0.85+D_0$ . Плотности вуали при этом практически не изменяются, хотя бромид, как известно, является антивуалирующим веществом. Можно думать, что существенное изменение плотности вуали с концентрацией бромида должно наблюдаться при  $C_{KBr}$ , меньших 1 г/л. По-видимому, уже эта концентрация бромида достаточна, чтобы за счет адсорбции ионов брома на поверхности эмульсионных кристаллов сделать все имеющиеся центры вуали неэффективными для проявления в данных условиях (как принято трактовать любое антивуалирующее действие [3]).

Стабилизатор Ст-47, присутствуя в проявителе, действует, как видно из рис. 1, в, аналогично растворимому иодиду, т. е. преимущественно влияя на скорость проявления вышележащих слоев пленки КП-5, прежде всего верхнего слоя; аналогичные данные уже приводились в литературе для пленки КП-4. Присутствие ста-соли вызывает лишь небольшие изменения скорости проявления, притом приблизительно одинаковые для всех трех слоев пленки КП-5 (рис. 1, в). На плотность вуали оба исследованных стабилизатора влияют мало и почти не проявляют своих антивуалирующих свойств, по крайней мере в исследованном интервале концентраций. Интересно отметить, что ста-соль при концентрациях свыше 0.1 г/л оказывает даже противоположное действие — вызывает резкий рост плотностей вуали всех трех слоев пленки; достигаются плотности, в 1.5—2 раза большие, чем в отсутствие ста-соли, причем этому соответствуют значения  $C_{C-c} \sim 0.2$  г/л, а дальнейшее увеличение  $C_{C-c}$  до 0.5 г/л уже мало влияет на вуалеобразование.

Приведем теперь данные о влиянии на проявление пленки КП-5 истощения проявителя, оцениваемого количеством проявленной в нем экспонированной пленки. Это влияние, как видно из рис. 2, выражается в резком уменьшении скорости проявления изображения и в некотором уменьшении скорости проявления вуали.

Так как в результате проявления не только накапливаются растворимые галогениды и щелочная соль ста-соли, но и расходуется проявляющее вещество, то было исследовано также влияние изменения его концентрации на характеристики пленки КП-5 (рис. 3). Сопоставление кривых зависимости сенситометрических характеристик пленки от степени

истощения проявителя (рис. 2, а) и их зависимости от концентрации веществ, образующихся или расходуемых в ходе проявления (рис. 1, 2, 3), показывает, что основным фактором, определяющим истощение проявителя, можно считать именно расходование проявляющего вещества.

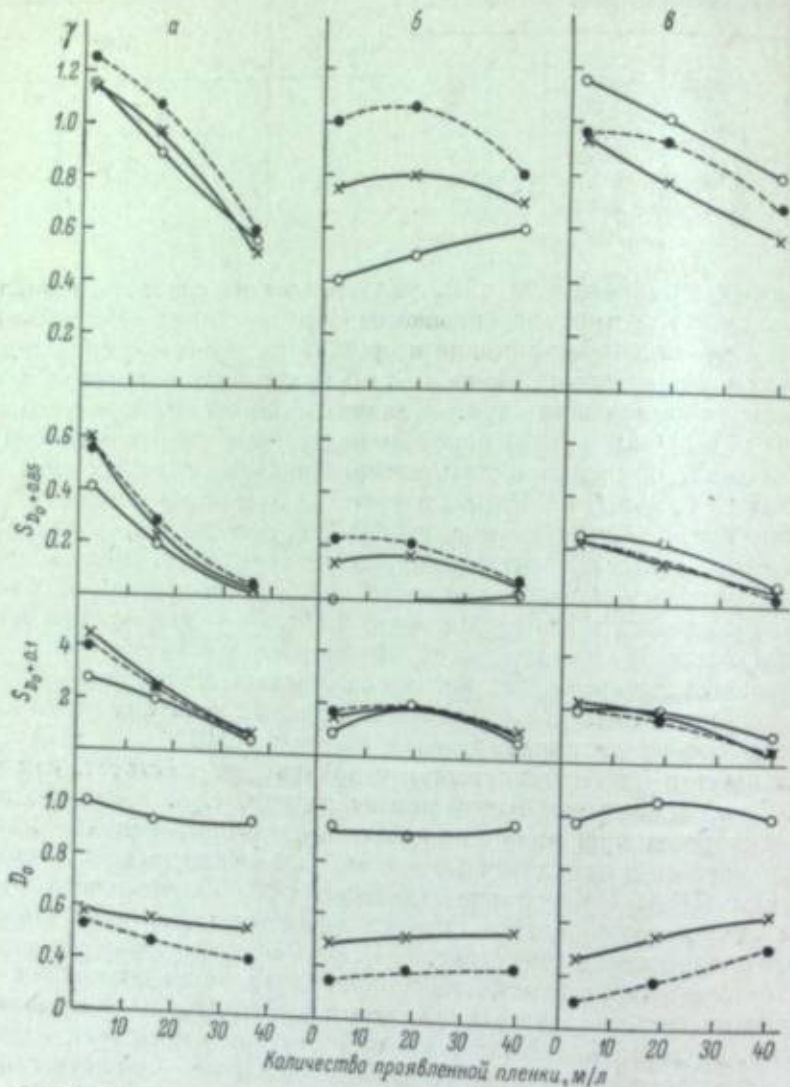


Рис. 2. Зависимость сенситометрических характеристик пленки КП-5 от степени истощения проявителя обычного состава (а) и с добавлением 0.5 г/л KI (б) или 0.2 г/л ста-соли (в) при временах проявления 10 (а, б) и 8 мин. в).

Обозначения те же, что и на рис. 1.

Большая крутизна кривых на рис. 2, а, нежели на рис. 3, для участка значений  $C_{п.}$  в 2.2—1.5 г/л связана, по-видимому, с тем, что при истощении проявителя суммируется влияние, обусловленное уменьшением концентрации проявляющего вещества в проявителе, и влияние, обусловленное увеличением концентрации бромидов в нем.

Все эти наблюдения подтверждают высказанное ранее предположение, что растворимый иодид, образующийся в результате проявления, не попадает в проявляющий раствор, а уносится пленкой, адсорбируясь ее

эмульсионными слоями. Для дальнейшего подтверждения правильности этого предположения мы провели повторные опыты по изучению истощения проявителя, включавшие анализ содержания в нем галогенидов.

Определение галогенидов в проявителе производили потенциометрическим титрованием нитратом серебра в сернистой среде в присутствии алюмокалиевых квасцов (для предотвращения самоосаждения бромида и иодида вследствие образования твердых растворов [4]). Титрование проводили на потенциометре Р-307. Сначала с использованием 0.1 н.  $AgNO_3$

определяли содержание иодидов,\* а затем 0.1 н. раствором титровали бромиды. Исходя из рекомендаций работы [5], можно рассчитать, что наименьшее обнаруживаемое количество иодида в цветном проявителе при концентрации бромидов 3 г/л составляет  $\sim 0.02$  г/л.

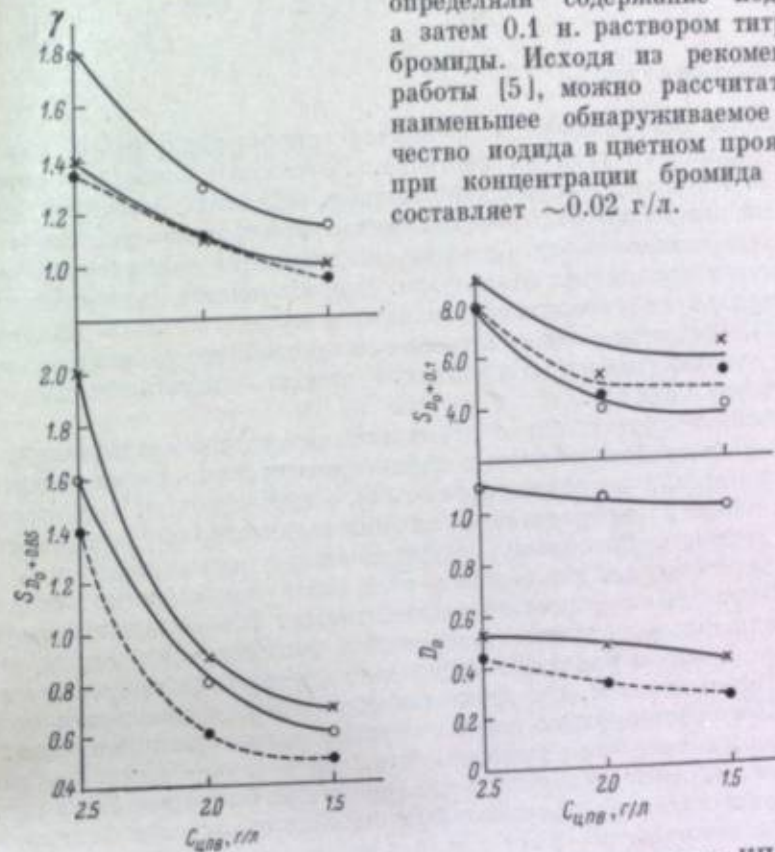


Рис. 3. Зависимость сенситометрических характеристик пленки КП-5 от концентрации в проявителе цветного проявляющего вещества ЦПВ-1 при времени проявления 10 мин. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Как показано в табл. 2, при истощении проявителя обычного состава иодид в нем не обнаруживается, хотя, исходя из количества образовавшегося бромидов, можно было ожидать накопления KI  $\sim 0.13$  г/л; для сравнения укажем, что при преднамеренном введении в истощенный проявитель 0.1 г/л иодида последний определялся по нашей методике в количестве, равном введенному, т. е. чувствительность методики в наших условиях была более чем достаточной.

В последующих опытах истощению подвергался проявитель, в который был введен KI в концентрации 0.5 г/л. Одновременно истощению подвергался фиксирующий раствор, и в нем также определялось содержание галогенидов по одному из методов, рассмотренных в работе [6]: посредством потенциометрического титрования нитратом серебра с пред-

\* Метод определения иодидов в проявителе разрабатывался и уточнялся нами совместно с Т. А. Колесниковой.

Таблица 3

Истощение проявителя (с введенным в него KI) и фиксирующего раствора \*

Количество пленки (м), обработанной в 1 л раствора	Проявитель					Фиксаж	
	pH	C <sub>ЦПВ</sub>	C <sub>KBr</sub>	C <sub>KI</sub>	pH	C <sub>KBr</sub>	C <sub>KI</sub>
0	10.66	2.22	2.14	0.50	6.80	—	—
41	10.32	1.50	2.70	0.33	9.45	4.3	0.0033

\* Концентрации даны в г/л.

варительным разрушением тиосульфата серной кислотой и удалением серы и сернистого газа из раствора. Результаты анализа приводятся в табл. 3. Из сопоставления данных табл. 2 и табл. 3 следует, что, несмотря на несколько большее количество проявленной пленки в проявителе, содержащем иодид, бромида накапливается существенно меньше, чем в случае проявителя без иодида. Это объясняется угнетающим действием иодида на проявление верхнего и среднего слоев пленки (см. рис. 1, а), следствием чего является восстановление меньшего количества AgBr с единицы поверхности пленки, а отсюда — и меньшее накопление растворимого бромида.

В хорошем соответствии с результатами анализа оказывается также зависимость сенситометрических характеристик пленки от степени истощения проявителя с иодидом (рис. 2, б). Действительно, для этого проявителя, несмотря на достаточно большое количество обработанной в нем пленки, скорость проявления нижнего слоя уменьшается лишь в незначительной степени, для среднего слоя она практически не изменяется, для верхнего же слоя заметно увеличивается. Это объясняется существенно меньшим угнетением проявления вышележащих слоев пленки вследствие уноса из проявителя примерно одной трети введенного в него иодида. Таким образом, и в этих опытах подтверждается предположение об адсорбции растворимого иодида эмульсионными слоями пленки.

Конечно, можно было предположить, что в случае адсорбции иодида на поверхности AgBr он должен был перейти при фиксировании в раствор. В результате анализа он должен был обнаружиться в фиксирующем растворе в количестве ~0.75 г/л, представляющем собой сумму количеств иодида, образующегося при проявлении и фиксировании пленки и унесенного ею из проявляющего раствора. В действительности же было найдено лишь незначительное количество иодида (табл. 3). Отсутствие иодида в фиксирующем растворе может быть следствием либо того, что он вообще не адсорбируется на AgBr, либо того, что он адсорбируется не только и не столько на AgBr, сколько на металлическом Ag проявленного изображения или на желатине эмульсионных слоев, а возможно, на том и на другом одновременно. Не исключена, далее, возможность адсорбции ионов иода цветными компонентами, а также серой, образующейся в ходе анализа фиксирующего раствора. Справедливость любого из этих возможных объяснений может быть установлена лишь дальнейшими исследованиями.

Помимо проявителей указанного выше состава, истощению подвергался также проявитель, содержащий 0.2 г/л ста-соли. В согласии с действием ста-соли в проявителе, описанным выше, и ее влиянием на сенситометрические характеристики пленки (рис. 1, в) обнаружено, что истощение проявителя со ста-солью оказывает такое же влияние на сенситометрические характеристики, как и истощение проявителя обычного

Таблица 4

Истощение проявителя (с введенной в него ста-солью) и фиксирующего раствора \*

Количество пленки (м), обработанной в 1 л раствора	Проявитель		Фиксаж	
	pH	C <sub>C-с</sub>	pH	C <sub>C-с</sub>
0	10.65	0.18	6.80	—
16	10.61	—	8.80	0.21
41	10.33	—	9.25	0.12

\* Концентрации даны в г/л.

состава, но в несколько меньшей степени. Результаты химического анализа соответствующих растворов приведены в табл. 4. При этом для определения ста-соли в проявителе использовался метод Г. П. Фаермана и Л. К. Гусевой, основанный на разности результатов потенциометрического титрования нитратом серебра в слабо-щелочном и в кислом растворах с предварительным разрушением мешающих компонент проявителя последовательно пергидролом и азотной кислотой. В фиксаже ста-соль определялась путем потенциометрического титрования нитратом серебра, которому предшествовало окисление тиосульфата, сульфита и бисульфита кипячением с азотной кислотой.

Как видно из табл. 4, введенная в проявляющий раствор ста-соль обнаруживается в нем лишь до того, как он используется для обработки пленки. Попадая в проявляющий раствор, пленка извлекает из него стабилизатор и уносит его с собой. Аналогичные результаты уже отмечались для стабилизатора Ст-47 в работе [7]. Там было показано, что Ст-47, введенный в концентрации 0.1—0.2 г/л в проявитель для предварительного черно-белого проявления фонограмм на цветных пленках, оказывает тормозящее действие на последующее цветное проявление, несмотря на проведение между этими двумя стадиями уксуснокислой ванны и водной промывки. Описанный факт был объяснен в соответствии с данными работы [8] адсорбцией Ст-47 на AgBr.

В наших опытах наша подтверждение способности ста-соли адсорбироваться на AgBr, известная по работам [9, 10]. Данные табл. 4 показывают, что при растворении AgBr в фиксирующем растворе вместе с ним туда переходит и ста-соль; при достаточном количестве отфиксированной пленки ста-соль обнаруживается в фиксаже в количестве, равном введенному в проявитель. Однако при дальнейшем истощении фиксирующего раствора количество ста-соли в нем уменьшается, и это означает, что, помимо AgBr, ста-соль может адсорбироваться также на других компонентах проявленных эмульсионных слоев пленки, причем в степени, возрастающей с увеличением pH раствора.

Предположительно такими компонентами могут быть металлическое серебро изображения (как и в случае иодида), желатина эмульсионного слоя, красители цветного проявления и избыточные цветные компоненты, остающиеся в слоях пленки. Из литературы известны лишь данные, подтверждающие способность ста-соли адсорбироваться на металлическом Ag [9]; аналогичное известно и в отношении Ст-47 [9, 11—14]. На основании данных работ [9, 14] можно полагать, что при тех количественных соотношениях адсорбентов и адсорбатов, которые имели место в условиях наших опытов, адсорбция Ст-47 должна быть ничтожно малой на AgBr и относительно большой на металлическом Ag, тогда как адсорб-

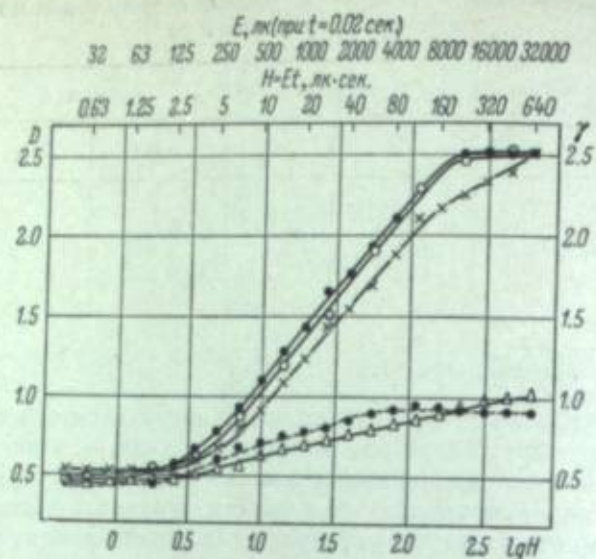


Рис. 4. Влияние растворимых галогенидов и стабилизаторов в проявителе на форму характеристической кривой верхнего слоя пленки КП-5 при времени проявления 10 мин.

—●—●— проявитель обычного состава (KBr, 2 г/л) без добавок; —×—×— то же, но с 4 г/л KBr; —○—○— то же, но с добавлением 0.5 г/л ста-соли; —△—△— то же, но с добавлением 0.005 г/л Ст-47; —□—□— то же, но с добавлением 0.5 г/л KI.

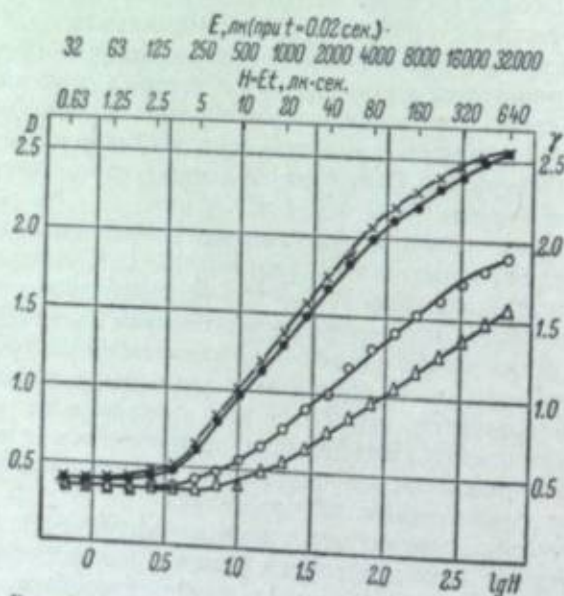


Рис. 5. Влияние иодистого калия на форму характеристической кривой нижнего слоя пленки КП-5 при времени проявления 10 мин.

—●—●— проявитель обычного состава без KI; —×—×— то же, но с 0.5 г/л KI; —○—○— то же, но с 1 г/л KI; —△—△— то же, но с 2 г/л KI.

ция ста-соли, напротив, должна быть очень малой на металлическом Ag и заметной на AgBr.

Работы по адсорбции ионов иода на металлическом Ag и AgBr нам неизвестны. Наблюдавшийся в описанных выше опытах факт отсутствия в фиксирующем растворе сколько-нибудь значительных количеств иодида при истощении его большим количеством обработанной пленки одновременно с проявителем, содержащим KI, позволяет высказать предположение о преимущественной адсорбции иодида на металлическом Ag, а не на AgBr. Это предположение хорошо согласуется с данными рис. 1, а о характере влияния концентрации растворимого иодида в проявителе на сенситометрические характеристики пленки. Еще нагляднее подтверждается это предположение при сопоставлении данных о влиянии иодида и Ст-47 на форму характеристических кривых.

На рис. 4 показано влияние исследованных галогенидов и стабилизаторов в проявителе на форму характеристической кривой верхнего слоя пленки КП-5, для которого влияние иодида выражено наиболее сильно. Как и следовало ожидать, эквивалентное действие иодида и ста-соли достигается примерно при тех же концентрациях, что и бромид, тогда как для Ст-47 эквивалентность требует концентраций на 2 порядка меньших. Из рассмотрения рис. 5 следует, что действие бромид на проявление пленки КП-5 похоже на действие ста-соли, тогда как действие иодида аналогично действию Ст-47. Для первых двух веществ замедляющее действие приблизительно одинаково по всему интервалу экспозиций характеристических кривых, что вполне согласуется с известным фактом адсорбции ионов брома и с предполагаемой нами преимущественной адсорбцией ста-соли на AgBr. В отличие от этих двух веществ иодид и Ст-47 оказывают преимущественное действие на проявление сильно экспонированных участков эмульсионного слоя. Преимущественное влияние иодида на сильно экспонированных участках наблюдается также и для среднего слоя пленки, а при достаточно больших концентрациях иодида — также и для нижнего слоя (рис. 5). Как уже говорилось выше, аналогия влияния иодида и Ст-47 свидетельствует в пользу предположения, что иодид, как и Ст-47, способен адсорбироваться на серебре скрытого изображения. Однако этим не опровергается возможность адсорбции иодида на других компонентах эмульсионного слоя.

## Выводы

Проведенное исследование влияния, оказываемого KBr и KI, ста-солью и Ст-47 в проявителе на кинетику проявления и сенситометрические характеристики пленки КП-5, сопоставление этого влияния с влиянием степени истощения проявителя на указанные характеристики и с данными химического анализа проявляющего и фиксирующего растворов позволяют сделать следующие заключения.

1. Ни иодид, ни ста-соль не вымываются в нем, и поэтому не могут в проявляющий раствор и не накапливаются, и поэтому не могут являться причиной нестабильности результатов, получаемых в производственных проявляющих растворах.

2. Характер влияния исследованных веществ на проявление пленки КП-5 различен: бромид и ста-соль замедляют проявление приблизительно одинаково для всех трех слоев пленки и для всего интервала экспозиций, соответствующих их характеристическим кривым, тогда как иодид и Ст-47 угнетают проявление преимущественно в вышележащих слоях и в сильно экспонированных участках этих слоев. Последнее позволяет предположить существование определенной аналогии между иодидом

и Ст-47, состоящей в том, что иодид, подобно Ст-47, способен в сильной степени адсорбироваться на центрах скрытого изображения.

В экспериментальной части работы принимали участие А. М. Привалова и Н. Д. Валущенко.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. Е. Тихонович, Л. С. Севастьянова. Техника кино и телевид., 1965, № 4, 51.
- [2] В. Я. Михайлов. Усп. научн. фотогр., 1962, 8, 88.
- [3] Т. Н. James, J. Phys. Chem., 1939, 43, 701.
- [4] Н. И. Кириллов. Химический контроль в процессе проявления. Госкиноиздат, М., 1945.
- [5] Methodes d'analyse de solutions de traitement pour films cinematographiques professionnel, ed. Kodak—Pathé, Paris, 1965.
- [6] А. С. Хейман. Кинофотохимическая промышленность, 1940, № 1, 53.
- [7] А. П. Стрельникова, А. Е. Зислис, Техника кино и телевидения, 1967, № 3, 18.
- [8] В. А. Павлова, Г. П. Фаерман, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 95.
- [9] E. J. Bigg, Z. wiss. Photogr., 1954, 49, 261.
- [10] Г. П. Фаерман, А. Б. Симкина, Усп. научн. фотогр., 1957, 5, 81.
- [11] Н. И. Волынкин, Тр. ЛИКИ, вып. 4, 1956, 150.
- [12] J. P. Thompson, Photogr. Sci. a. Engng., 1959, 3, 272.
- [13] A. Rado, Z. wiss. Photogr., 1962, 56, 141.
- [14] А. А. Михайлова, К. В. Чибисов, Сб. рефератов докладов на совещ. по химии фот. эмульсий, Казань, 1956, 23.

И. М. ЗЮСКИН, К. Ю. БРАЙЧЕВСКАЯ, О. Б. ГЛИНСКАЯ

#### ДЕЙСТВИЕ БЕНЗОТРИАЗОЛА НА ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ

Нормальные проявители обычно содержат противовуалирующие вещества — органические или бромид калия. Известно, что последний не в одинаковой степени тормозит проявление различными проявляющими веществами. Точно так же и бензотриазол оказывает различное действие в присутствии разных проявляющих веществ.

#### Методика исследования

Для испытания действия бензотриазола в различных проявителях мы готовили проявители следующего состава: проявляющее вещество — 0.05 М, безводный сульфит натрия — 25 г, безводная сода — 25 г, вода — до 1 л. В этих проявителях проявлялись сенситограммы на позитивной пленке МЗ-3, как с добавкой бензотриазола (1 г/л), так и без нее. Растворы доводились до значения  $pH=10.0$ . Действие бензотриазола определяли по увеличению длительности индукционного периода проявления и уменьшению оптической плотности определенного поля сенситограммы. При этом проявляющие вещества расположились в следующем порядке:

по действию на увеличение индукционного периода: амидол, метол, диэтил-*n*-аминофенол, *n*-аминофенол, гидрохинон, глицин;

по действию на уменьшение оптической плотности: амидол, *n*-аминофенол, метол, диэтил-*n*-аминофенол, гидрохинон, глицин.

В этих же проявляющих растворах при  $pH=12$  проявляющие вещества расположились как по увеличению длительности индукционного периода, так и по действию на уменьшение оптической плотности в в одном и том же порядке:

метол, *n*-аминофенол, пирогаллол, гидрохинон, глицин.

Таким образом, бензотриазол влияет на проявители с различными проявляющими веществами определенно иначе, чем бромид калия.

Исследовали также действие бензотриазола (0.5 г/л) в проявителях, не содержащих сульфита, при концентрации проявляющего вещества 1 г/л. Эти проявители доводились до  $pH=13.5$  добавлением 15% NaOH (контроль — стеклянным электродом). Поведение таких проявителей в присутствии бензотриазола зависело от выбора проявляющего вещества: метол, *n*-аминофенол и амидол давали равномерное увеличение плотностей на всех участках характеристической кривой, а гидрохинон, пирогаллол и глицин давали много больший прирост плотностей на сильно экспонированных полях, что приводило к значительному увеличению контрастности (рис. 1, а).



При проявлении полиоксипроизводными и глицином процесс имеет отчетливо автокаталитический характер. В отношении глицина следует

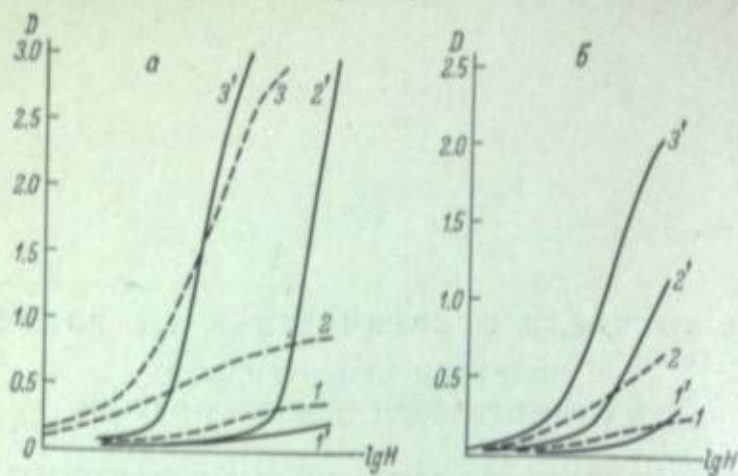


Рис. 1. Характеристические кривые пленки МЗ-3 при проявлении без сульфита (а) и с сульфитом (б) метоловым или гидрохиноновым (обозначено штрихом) проявителем. Нумерация кривых в порядке возрастающей длительности проявления.

также принять во внимание то обстоятельство, что механизм его окисления иной, нежели у *p*-аминофенола, и связан с образованием хинона [1].

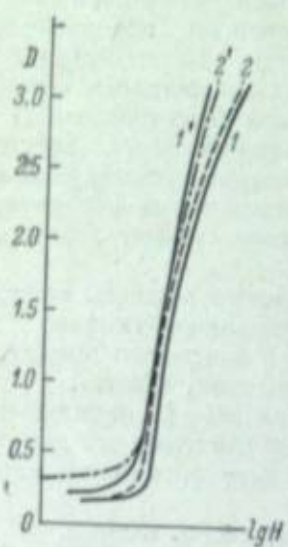


Рис. 2. Характеристические кривые пленки МЗ-3 при проявлении хингидроновым (1 — 5.5 мин.; 1' — 9 мин.) и гидрохиноновым (2 — 9.5 мин.; 2' — 17 мин.) проявителем.

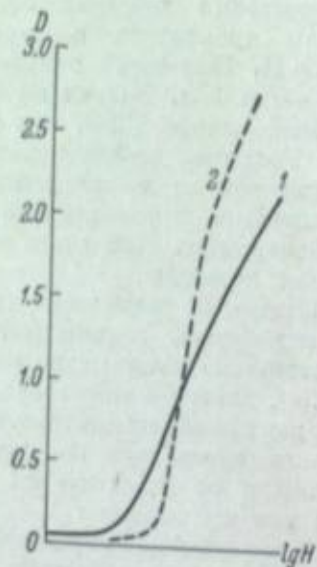


Рис. 3. Характеристические кривые пленки МЗ-3 при проявлении гидрохиноновым проявителем в течение 4 мин.: 1 — без доступа воздуха; 2 — с окислением.

В присутствии сульфита указанные вещества обнаруживают значительно меньшие различия, что на рис. 1, б демонстрируется на примере метола и гидрохинона. Можно предполагать, что в бессульфитном проя-

вителе в определенных условиях происходит инфекционное проявление, которое до сих пор наблюдалось только на специальных эмульсиях, применяемых для получения изображений с очень большой контрастностью.

Как известно, существует два варианта инфекционного проявления: во-первых, получение увеличенных плотностей, а следовательно, и увеличенной контрастности, путем наращивания изображения за счет близлежащих неэкспонированных кристаллов галогенида серебра (проявители с гидразином [2]), и, во-вторых, более интенсивное проявление мест слоя, получивших большую экспозицию. Для второго варианта применяются либо связывание сульфита альдегидами и кетонами [3, 4], либо

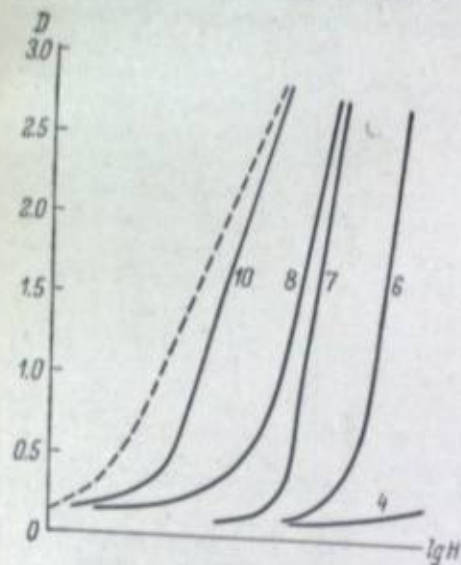


Рис. 4. Характеристические кривые пленки МЗ-3 при проявлении хингидроновым проявителем. Время проявления (в минутах) указано на кривых; пунктирная кривая — проявление (6 мин.) в проявителе Чибисова.

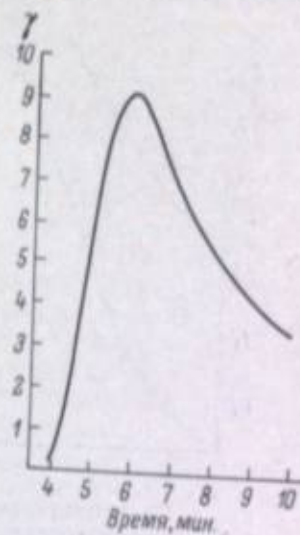


Рис. 5. Изменение коэффициента контрастности со временем проявления пленки ФТ-31 в хингидроновом проявителе.

бессульфитные гидрохиноновые проявители (Джеймс [5]), со значительной концентрацией бромида калия. Несмотря на очень быстрое окисление последних, в них можно получить описанный Джеймсом эффект даже без атмосферы азота, как это следует из описанных выше опытов, причем этот эффект имеет место не только для гидрохиноновых, но и для пирагаллоловых и глициновых проявителей, в особенности если тормозящим агентом является бензотриазол в значительной концентрации.

При исследовании возможностей такого применения рассматриваемых проявителей для практических целей нами было специально изучено влияние бензотриазола (в сравнении с бромидом калия) как вещества, влияющего на процесс проявления, на получаемые результаты, а также влияние продуктов окисления гидрохинона на процесс проявления. В соответствующих опытах применялся проявитель состава: гидрохинон — 3 г/л; бензотриазол — 1 г/л; едкий натр — 22.5 г/л. Он сравнивался с проявителем, содержащим окисленную форму гидрохинона; в качестве проявляющего вещества был взят хингидрон в количестве 6 г/л.

При сравнении этих проявителей в условиях свободного доступа воздуха было установлено, что проявитель с хингидроном проявляет значительно быстрее, дает меньшую вуаль и более контрастное изображение

(рис. 2). В отсутствие кислорода воздуха в специальной кювете гидрохинон дает менее контрастное изображение (рис. 3).

Известно, что хинон проявляет как в присутствии сульфита, так и без него [6], и это объясняется диспропорционированием его с образованием гидрохинона и семихинона. Как показывают наши данные, хотя хинон и обладает проявляющими свойствами, инфекционный эффект в хиноновом проявителе выражен слабо. Поэтому мы и остановились на хингидроне в качестве проявляющего вещества. В результате предварительных испытаний был выбран следующий рецепт: хингидрон — 4 г/л; бензотриазол — 1 г/л; едкий натр — 20 г/л. Раствор составлялся непосредственно перед употреблением: сначала хингидрон (вследствие его плохой водорастворимости) и бензотриазол растворялись в рассчитанном

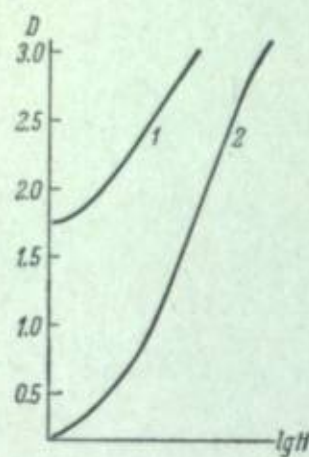


Рис. 6. Характеристические кривые завуалированной рентгеновской пленки при проявлении: 1 — в проявителе Чибисова 6 мин.; 2 — в хингидроновом проявителе, содержащем 10 г/л NaOH (9 мин.).

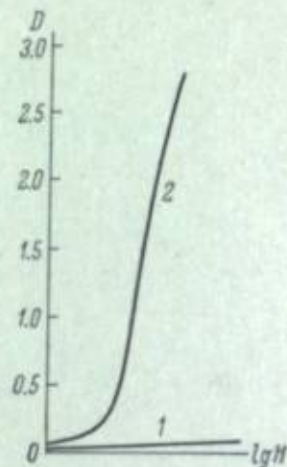


Рис. 7. Характеристические кривые пленки МЗ-3, проявленной: 1 — в проявителе Чибисова (1.5 мин.); 2 — допроявленной в хингидроновом проявителе (3 мин.).

количестве 15% NaOH, а затем полученный раствор разбавлялся водой.

При проявлении этим проявителем, так же как и гидрохиноновым, наблюдается явление, описанное Джеймсом [5]: в начальных стадиях проявления образуется весьма слабое, едва заметное изображение, а затем места слоя, получившие наибольшие экспозиции, начинают быстро проявляться, постепенно охватывая участки, получившие меньшие экспозиции. По данным Джеймса, такое инфекционное проявление распространяется только на микрокристаллы, подвергавшиеся экспонированию. Если проявление продолжается достаточно долго, получается изображение нормального вида с большой контрастностью. Если же проявление прерывается на более ранних стадиях, может быть получено весьма контрастное изображение, причем в зависимости от продолжительности проявления перепад плотностей, обуславливающий контрастность, может быть получен в разных частях характеристической кривой.

Результаты проявления позитивной пленки МЗ-3 в хингидроновом проявителе в течение 4—10 мин. представлены на рис. 4; там же для сравнения представлены результаты проявления этой пленки в проявителе Чибисова в течение 6 мин. Проявление желателно производить в вертикальной кювете с минимальной площадью соприкосновения раствора с воздухом.

На рис. 5 приведена кривая кинетики проявления пленки ФТ-31 в этом же проявителе. Как показал опыт, на фототехнических материалах ФТ-30, ФТ-31, ФТ-32 при таком проявлении можно достичь значений гаммы порядка 8.0 и более. Возможно использовать этот проявитель и для завуалированных эмульсий, так как при таком способе проявления вуаль не проявляется. В качестве примера можно привести результаты проявления завуалированной рентгеновской пленки (рис. 6).

Подобный эффект получается на большинстве фотографических материалов, как фототехнических, так и кинонегативных (КН-2, А-2 и др.). Применение хингидронового проявителя оказывается полезным и для проявления рентгенограмм с целью повышения контрастности изображения, в частности при изготовлении технических снимков, так как при этом обычно требуется увеличение экспозиции в 3—4 раза.

Проявитель пригоден для одноразового использования. Он оказывается весьма чувствительным к следам железа и тиосульфата, которые вызывают значительное ускорение процесса проявления и вуалеобразование. Если пленку разрезать ножницами, то при проявлении почернение начинает распространяться от места разреза. Хингидроновый проявитель вызывает также значительную десенсибилизацию слоя. После пребывания фотослоя в проявителе в течение 2—3 мин. проявление панхроматических материалов можно продолжать уже при оранжевом свете, что позволяет визуально контролировать дальнейший ход проявления. Хотя эмульсионный слой в этом проявителе набухает в сильной степени, он не повреждается.

Хингидрон может применяться и для скоростного проявления. Он обуславливает большую скорость проявления в бессульфитных проявителях и в растворах, содержащих малые количества сульфита, составленных по общеизвестной рецептуре и предназначенных для работы при повышенной температуре. В скоростных бессульфитных проявителях имеет место описанный выше эффект проявления мест слоя, получивших большие экспозиции.

Некоторым неудобством хингидронового проявителя является желтое окрашивание эмульсионного слоя, которое может быть в значительной степени устранено путем обработки в течение 5 мин. 5%-м раствором гипосульфита с последующей промывкой в воде.

При исследовании изображения, образующегося в хингидроновом проявителе в начальной стадии проявления, было установлено, что оно состоит из металлического серебра. Поэтому для высококонтрастного проявления из испытан следующий вариант процесса: проявление эмульсионного слоя начиналось в обычном медленно работающем проявителе (например, гидрохиноновом с содой), а после появления первых следов изображения гидрохиноновом с содой, а после появления первых следов изображения слой подвергался промывке; при этом проявление останавливалось и из слоя удалялся сульфит. Далее слой подвергался допроявлению в хингидроновом проявителе по указанному выше рецепту, причем сразу же начиналось уже отмеченное выше проявление участков слоя, получивших наибольшую экспозицию, и в результате получался эффект контрастного проявления. Поскольку в данном случае проявление в хингидроновом проявителе продолжалось около 3 мин., окрашивание слоя почти не происходило (рис. 7).

Возможность практического использования инфекционных проявителей в значительной степени зависит от того, подвергаются ли восстановлению и неэкспонированные микрокристаллы. Для проверки этого в наших условиях был использован метод комбинированных фотографических слоев [3, 7]. Позитивная пленка МЗ-3 экспонировалась в сенситометре и затем подвергалась обработке проявителем до начала инфекционного проявления. В этот момент в контакт с проявляющимся эмульсионным слоем приводилась (эмульсией к эмульсии) другая такая же пленка МЗ-3,

предварительно пропитанная в течение 30 сек. тем же проявителем. После контакта пленки разъединялись и фиксировались. Если в контакт приводилась незасвеченная пленка, на ней появлялось обратное изображение сенситограммы, находившейся на первой пленке. В тех местах, которые соответствовали проявляющимся местам первой пленки, на второй пленке происходила задержка проявления вуали, иногда с образованием слабого желтоватого изображения, состоящего из продуктов окисления проявляющего вещества.

В том случае, когда в контакт приводилась засвеченная пленка, на ней образовывалось позитивное изображение сенситограммы, т. е. проявлению подвергались участки слоя, контактировавшие с местами первого слоя, в которых происходило инфекционное проявление. Данный эффект в силь-

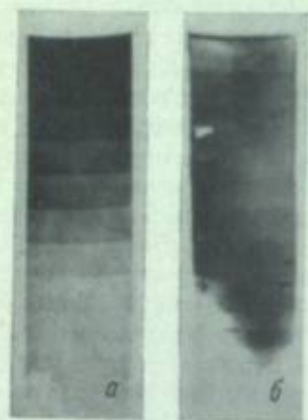


Рис. 8. Сенситограммы на пленке МЗ-3 (а) и на контактировавшей с ней равномерно засвеченной таковой же пленке (б).

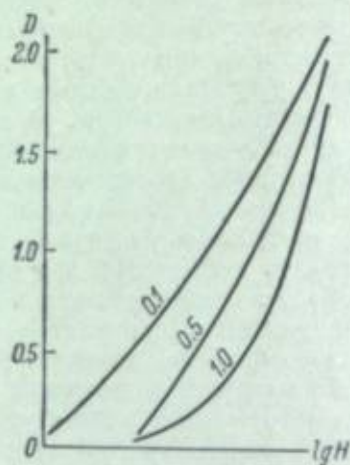


Рис. 9. Характеристические кривые пленки МЗ-3 при проявлении хингидроновым проявителем с добавкой (в г/л) бензотриазола (указано на кривых).

Время проявления 5 мин., за исключением кривой (1.0), где время увеличено до 7 мин.

ной степени зависит от плотности контакта пленок: между их поверхностями обязательно должно сохраниться некоторое количество проявителя. Пример полученных результатов представлен на рис. 8. Все сказанное позволяет сделать вывод, что в рассматриваемых проявителях инфекционному проявлению подвергаются именно экспонированные микрокристаллы.

Нами определялась энергия активации различных вариантов инфекционного проявления. Для ее вычисления использовалась формула Аррениуса:

$$\mathcal{E} = \frac{2.3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{V_2}{V_1},$$

причем проявление производилось при температурах 20 и 30° С, которым соответствовали скорости проявления  $V_1$  и  $V_2$ .

Предварительными опытами было установлено, что при инфекционном проявлении  $\mathcal{E}$  составляет в хингидроновом проявителе 19.4 ккал./моль и в описываемом далее гидрохинон-циклогексановом проявителе 11.4 ккал./моль, т. е. меньше, чем в проявителе Чибисова, для которого получено значение 22 ккал./моль. Эти значения получены для всего времени проявления, начиная от погружения в проявитель. Для получения

данных, относящихся только к процессу инфекционного проявления, ход проявления был изменен следующим образом: сенситограмма на пленке МЗ-3 погружалась в обычный проявитель (Чибисова или амидоловый) до появления первых следов изображения, затем проявление прерывалось промывкой в ледяной воде, пленка промывалась и затем переносилась в инфекционный проявитель, в котором немедленно начиналось инфекционное проявление. При расчете энергии активации учитывалась только длительность стадии инфекционного проявления. Полученные результаты представлены в следующей таблице.

Данные различных вариантов инфекционного проявления

Проявитель		Энергия активации инфекционного проявления, ккал./моль
1-е проявление	2-е проявление	
Чибисова	Нет	22
Хингидроновый	Нет	19.4
Гидрохинон-циклогексановый	Нет	11.4
Чибисова	Хингидроновый	22.3
Амидоловый	Хингидроновый	6.6
Амидоловый	Гидрохинон-циклогексановый	7.6
Чибисова	Гидрохинон-циклогексановый	7.2
Чибисова	Чибисова	25

Эти данные с несомненностью свидетельствуют об автокаталитическом характере процесса инфекционного проявления.

Практическое испытание указанных проявителей показывает также вполне удовлетворительное разрешение, получаемое при их использовании. Оптимальные концентрации хингидрона лежат в пределах от 2 до 3 г/л. При более низких концентрациях также можно получить контрастное изображение с низким уровнем вуали, но лишь за счет значительного увеличения экспозиции. Снижение концентрации бензотриазола приводит к ускорению проявления, но с уменьшением контрастности изображения (рис. 9). Замена бензотриазола бромидом калия не позволяет получить достаточно контрастное изображение. Увеличение концентрации бромида калия сначала несколько увеличивает контрастность (хотя и меньше, чем в случае бензотриазола) за счет снижения вуали, но затем наблюдается усиленное вуалирование и снижение контрастности (рис. 10). Особенности влияния повышенных концентраций бромида следует, очевидно, приписать растворению им галогенида серебра.

Далее нами выяснялась возможность инфекционного проявления в гидрохиноновых проявителях, содержащих сульфит. При этом использовалось то обстоятельство, что в ходе исследования действия спиртов и кетонов на фотографические проявители было обнаружено повышение рН проявляющего раствора при добавлении в него этилового спирта и ацетона в концентрации 20% (увеличение рН составило 0.5 и 0.25 соответственно); вследствие этого гидрохиноновый проявитель с нормальным содержанием сульфита работает в присутствии этих веществ быстрее. При неизменном значении рН ацетон ускоряет проявление только в том случае, если количество сульфита в проявителе снижено до 5 г/л. В при-

УДК: 771.7

Синтез тетразолов, триазолов, триазенов и азосоединений и исследование их в качестве добавок к галогенидосеребряным фотографическим эмульсиям. I. Синтез, строение, химические свойства и фотографическая активность. Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, Н. А. Ольшевская, В. Я. Починок, Л. И. Скрипник, Л. Н. Федорова, И. П. Федорова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 10—11.

Приведены данные о синтезе, структуре и свойствах большого числа (свыше 300) синтезированных органических соединений, предназначенных для испытания в AgHal-эмульсиях в качестве стабилизирующих, а также деуализирующих или депрессирующих добавок; в некоторых случаях эти вещества, кроме того, являлись и оптическими сенсibilizаторами. Среди 40 исследованных тетразолов не все оказались способными к стабилизации фотоэмульсий; установлено также существенное различие в химическом поведении в сходных реакциях. Эта двойственность поведения тетразолов объяснена на основе предположения о существовании азидо-тетразольной таутомерии в ряду конденсированных тетразолов; в частности, стабилизация обусловлена адсорбцией на ионах решетки AgHal именно азидных форм этих соединений, причем таких, у которых имеется повышенная электронная плотность на гетероциклическом атоме азота. Значительное число стабилизаторов обнаружено среди триазолов, причем не только конденсированных; среди них многие можно было превратить в цианиновые красители, сочетавшие стабилизирующее действие со способностью к оптической сенсibilизации. Показало, что для стабилизации необязательно, чтобы 3 атома азота, стоящие рядом, входили в кольцо, как это имеет место в триазах: среди триазенов также найдено значительное число стабилизаторов AgCl-эмульсии. Эти соединения являются одновременно и оптическими сенсibilizаторами, деуализантами и депрессорами; в AgBr-эмульсиях сохраняются только последние два свойства, что следует отнести за счет различий в образовании ново-дипольных соединений решеток AgCl и AgBr с полярной молекулой триазена. Из числа азосоединений фотографически активными оказались только несимметрические вещества с гетероциклическими остатками. Библ. — 31.

УДК 771.7

Синтез тетразолов, триазолов, триазенов и азосоединений и исследование их в качестве добавок к галогенидосеребряным фотографическим эмульсиям. II. Фотографическое исследование веществ. Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, Н. В. Кудрявская, Н. А. Ольшевская, В. Я. Починок, Л. И. Скрипник, Л. Н. Федорова, И. П. Федорова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 12—23.

Для количественной оценки различных видов фотографической активности синтезированных веществ введены три показателя — Ст, Дв, Дв, характеризующие стабилизирующее, депрессирующее и деуализирующее действия и представляющие собой определенные сочетания параметров кинетических кривых чувствительности и вуали во 2-м созревании до и после введения испытуемых веществ. В случае, если вещество являлось одновременно оптическим сенсibilizатором, значение показателя Дв становилось отрицательным. Так как сами по себе величины показателей Ст, Дв и Дв для данного вещества еще не говорят о механизме его действия, то наряду с испытанием веществ в AgCl- и AgBr(I)-эмульсиях изучалась кинетика их адсорбции на AgHal и проводились измерения их спектров поглощения в растворе и после адсорбции на AgHal, и спектров сенсibilизации. Установлено, что для конденсированных тетразолов существует корреляция, во-первых, между Ст и необратимой адсорбцией вещества в эмульсии и, во-вторых, между Дв и Дв и обратной адсорбцией; при этом для полной стабилизации достаточно необратимая адсорбция всего лишь на незначительной части поверхности AgHal (вероятно, на центрах чувствительности или других участках с повышенным адсорбционным потенциалом). Аналогичные выводы сделаны и для стабилизации триазенами. Депрессия вуали, по-видимому, почти всегда связана с торможением проявления обратимо адсорбированными веществами, хотя во многих случаях одновременно имеет место десенсибилизация или торможение созревания. Установлены некоторые закономерности, связывающие фотографическую активность со структурой и заместителями в молекулах триазолов и оптических сенсibilizаторов на основе их четвертичных солей, а также в молекулах гетероциклических азосоединений. Для стабилизации необходимо образова-

ние ново-дипольных или координационных соединений вещества с AgHal, что требует совпадения их дипольных расстояний; последнее частично объясняет различия поведения веществ в AgCl- и AgBr(I)-эмульсиях. Однако такое совпадение еще не дает полного объяснения стабилизирующего действия в различных эмульсиях: в частности, надо еще принять во внимание, что ввиду большей гомеополарности связи в AgBr, нежели в AgCl, последнее требует более полярных стабилизаторов. Табл. — 7, илл. — 8, библ. — 12.

УДК 771.7

Некоторые фотографические и физико-химические свойства 2- и 5-н-алкильных гомологов 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидина. В. М. Гороховский, Я. А. Левин, И. П. Сотникова, Н. Ф. Ракова, В. В. Карунина, А. М. Газинова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 24—29.

Исследованы фотографические и физико-химические свойства 2- и 5-н-алкильных производных ста-соли с заместителем до  $C_7H_{15}$  во 2-м и до  $C_9H_{19}$  в 5-м положении. Все эти вещества эффективно прекращали созревание эмульсии; их стабилизирующая активность убывала с концентрацией, причем она еще обнаруживалась при тем большем разведении, чем длиннее был алкильный радикал. Действие исследуемых веществ на эмульсию в момент введения было различным: встречалось как повышение, так и понижение чувствительности или вуали, но с увеличением длины заместителя постепенно преобладающим действием становилась десенсибилизация в сочетании с деуализированием — свойство, отсутствующее у ста-соли. Изучение адсорбции гомологов ста-соли на Hg-электродом методом осциллографической полярографии показало, что, в отличие от ста-соли, не имеющей пиков окисления — восстановления и скачков емкости в области ограниченной анодной волны окисления Hg и восстановления фона, гомологи ста-соли дают пики десорбции в этой области, высота которых растет с увеличением длины заместителя и хорошо коррелирует с их десенсибилирующим действием. Такая корреляция говорит о том, что дезактивация центров чувствительности тем больше, чем сильнее адсорбируются вещества. Определены константы кислотной диссоциации гомологов ста-соли и проведения растворимости для их Ag-солей показало, что обе величины убывают с увеличением длины заместителя, и последнее также должно приводить к прогрессирующей десенсибилизации. Табл. — 2, илл. — 3, библ. — 16.

УДК 771.7

Строение, некоторые физико-химические и фотографические свойства ста-соли и ее изомеров. Я. А. Левин, В. М. Гороховский, И. П. Сотникова, А. П. Федотова, Н. Ф. Ракова, В. В. Карунина. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 30—34.

Дан критический обзор истории установления структурной формулы ста-соли. Показано, что имеющиеся данные, позволяющие отличить ста-соль от ее изомеров, правильно определяют скелет молекулы (взаимное расположение гетероциклических ядер и заместителей), но не указывают положение способного к таутомерии (прототропного, кислого) атома водорода, в результате чего можно написать 6 равноправных формул ста-соли. С учетом данных ИК-спектроскопии из них остаются возможными только 3 «лактимные» структуры, которые целесообразно объединить общим названием, не указывающим положение прототропного водорода. Название 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидин, предлагаемое авторами, имеет ряд преимуществ по сравнению с широко распространенным названием ста-соли на основе индолина. Предложена также номенклатура для изомеров ста-соли. Для объяснения фотографической активности ста-соли изучен ИК-спектр ее Ag-соли и показано, что она построена по типу N—Ag (как и Ag-соли стабилизирующих оксопиримидинов), а не O—Ag. Установлено, что перестановка заместителей в пиримидиновом ядре и атомов азота в триазольном почти не влияет на стабилизирующее действие, хотя и дает некоторые различия в фотографическом действии; во всяком случае, эти различия поведения изомеров ста-соли не связаны с их степенью диссоциации или произведением растворимости, так как обе эти величины почти одинаковы для всех изомеров. Табл. — 1, илл. — 2, библ. — 22.

УДК 771.7

Стабилизаторы и антиуализирующие вещества в фотографических материалах (обзор патентной литературы с 1945 по 1966 гг.). Н. А. Швинк, А. В. Казымов, С. А. Лернер, В. М. Гороховский. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 35—83.

Сделан обзор и анализ данных отечественной и зарубежной патентной литературы по использованию в качестве стабилизаторов и антиуализирующих веществ принадлежащих к следующим классам соединений: 1) комплексным и элементарно-органическим; 2) алифатическим; 3) алициклическим; 4) ароматическим; 5) суль-

финовым и селениновым кислотам и дисульфидам; 6) пятичленным гетероциклом; 7) шестичленным гетероциклом; 8) конденсированным гетероциклом; 9) полимером. Проанализировано распределение патентуемых веществ по классам за 20 лет и отдельно за последние 5 лет, что позволяет проследить некоторые тенденции в области применения стабилизаторов и антиульфатов вообще и отдельных их групп в частности. Библ. — 425.

УДК 771.5

**Процессы старения и стабилизации фотографических слоев.** В. И. Шеберстов. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 84—89.

Дано краткое изложение обзорного доклада автора по материалу собственных и литературных данных. Рассмотрены некоторые свойства органических стабилизирующих веществ (особенности строения, проведение растворяемости их Ag-солей, адсорбция их на AgHal) и существующие гипотезы о механизме действия стабилизаторов и их депрессирующего влияния на светочувствительность. Далее рассмотрены различные типы старения фотоэмульсионных слоев, их кинетика, фотонизация и зависимость от ряда эмульсионных факторов. Библ. — 18.

УДК 771.53

**Синтез фотографических эмульсий с высоким значением рВг с целью повышения их стабильности.** Н. В. Макаров, А. В. Побединская. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 90—96.

Увеличение срока сохраняемости фотоэмульсионных слоев, особенно для ИК-области спектра, связано с повышением их рВг, причем наилучшие результаты дают эмульсии, в которых высокое значение рВг создается не в готовой эмульсии, а до начала 2-го созревания. Последнее, однако, требует ряда особых условий при проведении созревания. Из числа таких условий в данной работе исследованы три: концентрации тиосульфата, сульфита и роданида. Установлено, что влияние первого на светочувствительность эмульсии носит сложный характер: с увеличением концентрации тиосульфата величина  $S^{max}$  сначала возрастает, а затем уменьшается, причем получение высокого значения  $S^{max}$  требует тем меньшей концентрации тиосульфата, чем выше рВг эмульсии. Однако и повышенная концентрация тиосульфата может привести к получению высокой  $S$ , если в эмульсию (до или после созревания) ввести сульфит, хотя при оптимальной

концентрации тиосульфата введение сульфита такого эффекта не дает и лишь ускоряет созревание при незначительности достигаемой  $S^{max}$ . Показано, что для повышения  $S$  может иметь значение также присутствие роданида, концентрации которого должна быть тем меньшей, чем выше рВг. Табл. — 1, илл. — 7, библ. — 3.

УДК 771.53

**Некоторые особенности стабилизации безаммиачных высокодисперсных эмульсий.** К. С. Ляликов, Н. Н. Ярославская, Л. П. Говорков. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 97—103.

При разработке особовысокодисперсной однородной безаммиачной эмульсии типа ЭВР-1000 ( $d \sim 0,03$  мк) возник вопрос о приемах для ее стабилизации, исследование которых и составляет предмет данной статьи. Основной трудностью стабилизации такой эмульсии состоит в предотвращении перекристаллизации эмульсии и связанного с этим появления бидисперсности микрокристаллов. Установлено, что в отсутствие ста-сола самая незначительная концентрация бромидов (рВг=6.4) при термостатном старении эмульсии уже достаточна для возникновения бидисперсности, причем ее возникновение сопровождается резким изменением фотографических свойств (падением гаммы, повышением светочувствительности). Введение  $2,61 \cdot 10^{-6}$  моль ста-сола на 1 л эмульсии полностью останавливало перекристаллизацию, даже при значительной концентрации бромидов. Концентрацией бромидов, оптимальной с точки зрения сохраняемости фотографических свойств при указанной выше концентрации ста-сола, является  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л, причем окончательное значение рВг эмульсии должно быть 3,8—4,0; эти же значения относятся и к пахроматически сенсibilизированному варианту исследуемой эмульсии. Применительно к последнему исследовано также стабилизирующее действие антиоксидантов (широкотехина,  $\alpha$ -нафтола), которые, однако, дали сугубо отрицательные результаты. Табл. — 3, илл. — 6, библ. — 5.

УДК 771.53

**Современный ассортимент фотобумаг, изготавливаемых химико-фотографической промышленностью, и их стабилизация.** Я. З. Зайденберг, К. М. Гинзбург, Е. С. Швайштейн, Л. В. Красный-Адмони, Л. Н. Фиалка. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 104—108.

Дан обзор основных типов изготовляемых отечественной промышленностью фотобумаг общего и специального назначения, отличий основных фотобумажных эмульсий от фото- и киноплёночных и в связи с этим особенностей стабилизации фотобумажных эмульсионных слоев органическими стабилизаторами. Из числа последних наилучшие результаты показали 1-фенил-5-меркаптотетразол (ФМТ) и его дисульфид, а также бензотриазол (только в защитных слоях фотобумаг). Приведены данные о результатах действия ФМТ и его дисульфида при введении на различных стадиях синтеза и созревания фотобумажных эмульсий и о влиянии ФМТ на ход естественного старения фотобумаг. После года хранения чувствительность фотобумаг с ФМТ начала значительно снижаться, по-видимому, вследствие окислительной реакции ФМТ с центрами чувствительности. В связи с этим была испытана частичная замена ФМТ менее окисляющими стабилизаторами, например ста-солью или  $C_4H_9SO_2Na$ , давшая хорошие результаты. Итоги проведенных исследований представлены в виде общей схемы стабилизации фотобумаг, в которой сопоставлены стадии введения стабилизатора, выбор оптимального на этой стадии вещества и требования к его свойствам и действию. Илл. — 1.

УДК 771.53

**К вопросу о стабилизации фотоэмульсий.** В. О. Иванов. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 109—111.

Оспаривается гипотеза Бирра, что стабилизация гомологами ста-сола связана только с той их частью, которая не адсорбирована на AgHal, а находится в желатине между микрокристаллами. Для доказательства ошибочности этой гипотезы исследовано влияние степени адсорбции рассматриваемых соединений на сохраняемость слоев AgBr(I)-эмульсии при неизменном общем количестве стабилизатора в эмульсии и переменном соотношении между адсорбированной и неадсорбированной его частями (за счет изменения температуры или длительности выстояния эмульсии со стабилизатором). Обнаружена хорошо выраженная корреляция между количеством адсорбированного стабилизатора и сохраняемостью эмульсионных слоев в условиях термостатного старения; при этом достаточно полная степень стабилизации достигается при сравнительно малом запылении поверхности. Введение смеси из ста-сола и ее гентил-производного, более полно адсорбируемого на AgHal, дает, как и следовало ожидать, значительно лучшую стабилизацию, чем введение эквивалентного количества ста-сола; указанное явление составляет ос-

нову запатентованного автором так называемого суперэффекта стабилизации. Илл. — 2, библ. — 4.

УДК 771.53

**Влияние некоторых триазинидолицинов на оптическую сенсibilизацию фотографической эмульсии.** М. В. Мишкова, А. В. Борин, Н. А. Швинк. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 112—115.

Исследовано влияние стабилизаторов производных триазинидолицина (ТАИ) с алкильными заместителями (от H до  $C_6H_{13}$ ) во 2-м или 6-м положении на собственную и добавочную чувствительность слоев безаммиачной эмульсии, сенсibilизированной дибензотиакарбондициновым красителем, при значениях рВг = 2,7 и 3,5. Оптимальные концентрации исследованных ТАИ оказались независимыми от рВг и убывающими с утяжелением заместителей, особенно в 6-м положении. Влияние ТАИ на собственную и добавочную чувствительность оказалось немонотонной функцией степени утяжеления заместителей при обоих значениях рВг: для наиболее легких заместителей (H) наблюдался прирост чувствительности, для более тяжелых — снижение (минимум при  $CH_3$  или  $C_2H_5$ ), затем вновь прирост (максимум при  $C_2H_5$  для 2-замещенных ТАИ и при  $C_4H_9$  для 6-замещенных ТАИ). Сделана попытка интерпретировать полученные результаты с точки зрения изменения адсорбционной активности исследованных ТАИ в зависимости от тяжести заместителя и в связи с этим изменения их инактивирующего действия на центры чувствительности. Табл. — 1, илл. — 1, библ. — 6.

УДК 771.53

**Влияние тиосульфата натрия на фотографические свойства и сохраняемость оптически-сенсibilизированных эмульсионных слоев.** А. В. Борин, В. И. Слесарева, Г. Г. Морозова, В. И. Олейникова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 116—123.

Исследовано влияние введения различных количеств тиосульфата натрия (I) в оптически-сенсibilизированные эмульсии на изменение их собственной и добавочной светочувствительности в момент введения, при выстоянии эмульсий в расплавленном состоянии и при длительном хранении сухих эмульсионных слоев. Введение тиосульфата до красителей вызывает незначительно влияние на собственную  $S$ , но существенно понижает (тем больше, чем больше вводится тио-

сульфата) добавочную  $S$  при последующей оптической сенсibilизации. Влияние тиосульфата при выстаивании расплавленных эмульсий неоднородно и зависит от его количества и от красителя; встречаются как замедление понижения добавочной  $S$ , так и ее ускорение или переход от ускорения к замедлению. Аналогичные явления обнаружены и при длительном хранении сухих слоев. При этом, как и в расплаве, тиосульфат может также вызывать рост вуали; особенно значителен рост вуали под действием тиосульфата в тех случаях, когда эмульсионные слои содержат полиэтиленгликоль. Разнохарактерное действие тиосульфата в различных случаях связывается авторами прежде всего с его двумя функциями — травлением поверхности  $AgHal$ , что ослабляет связь центров чувствительности с поверхностью, и влиянием на скорость обесцвечивания красителей, продукты которого могут десенсибилизировать или вуалировать эмульсию. Кроме того, следует учесть возможность вытеснения красителя с  $AgHal$  за счет тиосульфата, а в присутствии полиэтиленгликоля — также возможность медленного окисления тиосульфата и усиления электроакценторных свойств центров чувствительности. Табл. — 1, илл. — 4, библи. — 16.

УДК 771.53

**Влияние желатин на сохраняемость светочувствительных слоев.** С. М. Соловьев, В. О. Иванов, А. С. Маальцева. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 124—133.

Исследовано влияние выбора желатин на изменение свойств фотоэмульсионных слоев при хранении и на некоторые темновые процессы в них. Показано, что выбор желатин имеет весьма существенное значение. Так, от выбора желатин сильно зависит темновое обесцвечивание и светопрочность сенсibilизирующего красителя, продукты окисления которого могут реагировать с центрами чувствительности. Далее, выбор желатин оказывает влияние (притом весьма индивидуальное) на сенсibilизируемость эмульсий красителями и на ее сохраняемость; на последнюю много большее влияние оказывает желатин, применяемая во 2-м созревании, чем применяемая в 1-м созревании. Если бы различия влияния желатин сводились к различиям содержания в них тиосульфата, то их влияние можно было бы моделировать опытами с дополнительным введением его в эмульсию. Однако в соответствующих опытах авторов найдено, что тиосульфат не оказывает существенного влияния ни на исходную чувствительность, ни на сохраняемость оптически-несен-

сibilизированной эмульсии, но оказывает сильное и весьма разнохарактерное влияние (депрессия или активация чувствительности, особенно добавочной) на разные оптически-сенсibilизированные эмульсии. Влияние тиосульфата на старение любых оптически-сенсibilизированных эмульсий мало, и лишь при очень больших его концентрациях возникает отчетливая депрессия. Табл. — 5, илл. — 4, библи. — 1.

УДК 771.53

**Некоторые новые данные о кинетике и механизме естественного старения фотоэмульсионных слоев.** А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 134—139.

Обсуждаются результаты проведенного авторами сравнительного исследования старения одних и тех же фотоэмульсионных слоев по отношению к действию различных экспонирующих излучений (свет,  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицы), а также установленные авторами зависимости кинетики старения в указанных случаях от ряда эмульсионных и внеэмульсионных факторов. Основными выводами из проведенного обсуждения являются два новых положения, относящиеся к механизму естественного старения. Во-первых, в ходе старения может иметь место ранее неизвестный процесс (авторы назвали его перераспределительным старением) частичной миграции центров чувствительности с поверхности в глубину эмульсионных кристаллов, обычно не оказывающий значительного влияния на изменение светочувствительности при хранении фотоматериалов, но играющий важную роль для изменения чувствительности к ядерным частицам. Во-вторых, в ходе старения протекают не только процессы, связанные с изменением размеров центров чувствительности (их рост, рассывание, перераспределение), но и процессы, затрагивающие лишь условия функционирования этих центров (понижение их потенциального барьера адсорбированными молекулами, создание конкурентных электронных ловушек и т. д.). Между указанными двумя группами процессов существуют внешние различия, с помощью которых они поддаются разделению на опыте: так, первые всегда необратимы, тогда как вторые, как правило, обратимы; кинетика первых всегда коррелирует с кинетикой регрессии в тех же условиях, причем скорость старения меньше скорости регрессии, тогда как для вторых это соотношение скоростей (а иногда и корреляция кинетики) не обязательно. Илл. — 1, библи. — 2.

УДК 771.53

**Хранение сенсibilизированных материалов в вакууме.** С. М. Соловьев. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 140—148.

В связи с появившимися в литературе данными предпринято исследование старения оптически-сенсibilизированных (в частности инфрахроматических) фотоэмульсионных слоев в вакууме (при различных остаточных давлениях) и в атмосфере некоторых газов. Подтверждено, что хранение в отпаянных ампулах при остаточном давлении  $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст. всегда значительно замедляет старение, а часто — в зависимости от красителя — старение вообще полностью исчезает в этих условиях (при сроке хранения до года) или приводит даже к проросту чувствительности. Этот эффект более значителен для инфра-, нежели для панхроматических слоев; для первых в ряде случаев вакуумное хранение создает даже своеобразную гиперсенсibilизацию в области добавочной чувствительности. Показано, что среди компонент остаточной атмосферы в ампулах неблагоприятное влияние может оказывать только кислород, но не влага. Кислород является также главным фактором при старении слоев тех же эмульсий без красителей, хотя степень его влияния в этом случае много меньше, чем в присутствии красителя. Состав и давление атмосферы во время экспонирования, как показали специальные опыты, не влияют на получаемую величину светочувствительности. Старение замедлялось также при хранении в атмосфере инертных газов ( $Ar$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ), особенно первого, но в меньшей степени, чем при хранении в вакууме. Илл. — 8, библи. — 5.

УДК 771.53

**Старение инфрахроматических слоев и десенсибилизация.** А. С. Хейман, В. П. Донатова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 149—154.

Получены новые данные в подтверждение гипотезы авторов, что старение инфрахроматических эмульсионных слоев обусловлено постепенным накоплением продукта взаимодействия красителя с кислородом воздуха, причем этот продукт является десенсибилизатором (ДС) 1-го рода, т. е. акцентором фотоэлектронов, и притом гораздо более сильным, чем исходный краситель. Для таких ДС (к ним принадлежат также феносафранин, диакриптол и др.) характерен так называемый эффект Капринского (ЭКС), состоящий в реакном по-

вышении поверхностной (но не внутренней) светочувствительности несозревшей эмульсии при введении ДС, причем степень сенсibilизации зависит от концентрации ДС и с ростом последней проходит через максимум. Дополнительным признаком ЭКС служит рост величины  $\gamma$  после упомянутого прохождения чувствительности через максимум. Механизм ЭКС связан с тем, что при отсутствии центров чувствительности их акценторную функцию может выполнять адсорбированный ДС. Показано, что сравнительно слабый ЭКС может быть наблюден уже для исходного красителя в несозревшей эмульсии, но он значительно усиливается образующимся при старении продуктом  $Kr-O_2$ ; в результате кинетические кривые старения этой эмульсии при поверхностном проявлении представляют собой типичные кривые ЭКС, ход которых описан выше (так как увеличение срока хранения эквивалентно увеличению содержания ДС в слое за счет перехода  $Kr$  в  $Kr-O_2$ ), со всеми дополнительными признаками, например ростом гаммы, также упомянутым выше. Природа ДС, условно обозначенного  $Kr-O_2$ , в данных опытах окончательно не установлена, но имеются основания считать его представителем класса комплексов с переносом заряда. Илл. — 2, библи. — 17.

УДК 771.53

**Особенности старения высокозадубленных эмульсионных слоев.** В. А. Зеликман, В. А. Дмитриева, Е. Б. Кондратьева, Л. Д. Северинова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 155—166.

Исследовано поведение высокозадубленных пленочных фотоматериалов, применяемых в скоростных процессах, во время хранения и проведено сопоставление полученных данных с аналогичными данными для незадубленных материалов. При таком сопоставлении учитывалось замедление проявления в задубленных слоях, в связи с чем для оценки истинного изменения чувствительности в ходе старения время проявления существенно увеличивалось и ограничивалось только достижением определенного значения вуали. Для оценки степени задубленности (СЗ) слоев разработан щелочно-сульфитный раствор с высоким рН ( $\sim 12$ ), имитирующий обрабатывающие растворы в скоростных процессах, причем время выдерживания в нем до начала плавления слоя является, как показано авторами, самым чувствительным численным показателем СЗ, особенно при высокой СЗ. Исследованы физико-химические и фотографические показатели ряда эмульсионных слоев, задубленных растворами

различных дубителей (ацетат хрома, фтороформалин, триазинный дубитель ДУ-801 и их смеси) с различными концентрациями, при хранении до двух лет. Найдено, что хотя абсолютная величина чувствительности при оптимальном проявлении монотонно убывает с увеличением СЗ, степень изменения чувствительности при старении одинакова при всех не слишком высоких СЗ (в том числе и при отсутствии дубителя). Это позволяет оценивать ожидаемое влияние дубления на фотографические свойства и сохранность слоев по результатам сравнительного испытания задубленного и контрольного образцов в начале хранения. Все зависимости физико-химических показателей от дозы дубителя или СЗ также мало меняются при хранении. Табл. — 4, илл. — 14, библи. — 27.

УДК 771.53

О возникновении микробной порчи фотоэмульсий при хранении в присутствии красителей и других добавок. Л. Р. Афанасьева, А. Л. Картужанский, Л. Г. Трофимова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 167—170.

Высказано предположение, что различия в склонности разных фотоэмульсионных слоев к микробному повреждению во время хранения обусловлены, по крайней мере частично, присутствием эмульсионных добавок различного назначения — оптических сенсibilизаторов, стабилизаторов, дубителей и т. д. Для проверки этого предположения проведены модельные опыты по сравнению микробной повреждаемости поливов желатина на стекле, а также желатиновых гелей в пробирках, в присутствии различных добавок — красителей разных классов, ста-соли, квасцов, триэтанол-амина, поверхностно-активных веществ и др. Найдено, что все добавки делятся на две группы: не влияющих на скорость развития микробных повреждений и отчетливо тормозящих их развитие. К последней группе относятся, в частности, самые разнообразные красители, причем действие некоторых из них (например, панхроматического сенсibilизатора красителя № 185) настолько значительно, что оказывается вполне сравнимым с действием антисептиков, применяемых в фотоэмульсионном производстве. Эти выводы полностью подтвердились при переходе от желатиновых к эмульсионным слоям, приготовленным на той же желатине, хотя абсолютные скорости развития микробных повреждений были здесь существенно меньшими, чем в желатиновых слоях. Табл. — 3.

УДК 771.53

Старение фотографических бумаг. К. М. Гинзбург, Т. Б. Колесова, В. А. Безлева, И. М. Гутман. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 171—173.

Сооставлена кинетика старения AgBr-фотобумаг Унибром трех градаций — нормальной (№ 3), контрастной (№ 4) и ообокоонтрастной (№ 6). Для № 3 наблюдается старение нормального типа, а для №№ 4 и 6 — аномального (причем для № 6 с быстрой потерей чувствительности). Эти различия являются следствием ряда технологических особенностей (степени созревания и т. д.). В частности, некоторые особенности поведения № 6 связаны с присутствием в нем ионов родия, введенных для получения высокого контраста. Защитный слой, имеющийся только в № 3, тормозит старение, но введение в него бензотриазола мало эффективно, за исключением случая ускоренного (термостатного) старения. Последнего, однако, следует избегать, так как, по полученным авторами данным, оно искажает природу процессов, протекающих при обычном старении, и создает ошибочное представление о тенденции изменения фотографических свойств исследуемых бумаг. Обнаружены явления, указывающие на протекания в эмульсионных слоях бумаг Унибром процесса перераспределительного старения. Илл. — 5, библи. — 7.

УДК 771.53

Изменение разрезающей способности при старении фотографических слоев. А. Л. Картужанский, Л. Г. Трофимова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 174—178.

Проводились измерения разрешающей способности (РС) нескольких типов фотоэмульсионных материалов, а также диапозитивных пластинок, после хранения их до года при комнатной температуре и нормальной или повышенной влажности. Изменение чувствительности, обусловленное старением исследуемых материалов, вызывало значительное изменение экспозиции, необходимой для получения максимальной РС. Однако ни это обстоятельство, ни систематическое снижение гаммы во время хранения не оказали значительного влияния на максимальную РС: ни в одном случае наблюдавшееся уменьшение РС (если оно и было) не выходило за пределы погрешностей применявшейся резольвометрической методики, хотя в случае экспонирования за фиолетовым фильтром наблюдалась некоторая тенденция к уменьшению РС при хранении, во все-

ком случае более отчетливая, чем в случае экспонирования за красным фильтром. Таким образом, нет оснований считать РС исследуемых материалов существенно нестабильной в течение всего срока опытов. Это относится и к хранению при повышенной влажности, хотя в последнем случае погрешности были наибольшими, а разрушение или сползание эмульсионного слоя часто вынуждало прекращать опыты досрочно. При хранении экспонированных слоев, по крайней мере во влажной атмосфере, снижение РС иногда выходило за пределы возможных погрешностей, что согласуется с большей скоростью регрессии, нежели старения. Илл. — 5, библи. — 4.

УДК 771.53

Влияние летучих восстановителей из упаковочных материалов на вуалирование фотобумаг при хранении. М. И. Бершадский. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 179—185.

Показано, что в вытяжках из картонов и некоторых неактивных бумаг, применяемых для упаковки фотоматериалов, содержатся восстановители, способные вуалировать фотоматериалы при длительном хранении. Для такого вуалирования, как показали специальные опыты автора по ускоренному термостатному старению фотобумаг в эксикаторах над вытяжками из образцов упаковочных материалов, контакт эмульсионного слоя с упаковочным материалом не обязателен. Этот факт, а также усиление вуалирования с ростом влажности в эксикаторе, содержащем фотобумагу и упаковочный материал, и отсутствие корреляции между вуалирующим действием различных упаковочных материалов и валоним содержанием восстановителей в них привело к предположению, что не все содержащиеся в упаковке восстановители равноценны по вуалирующему действию и что наиболее важную роль играют летучие восстановители, переносимые с атмосферной влагой. Указанное предположение подтверждено в модельных опытах по старению в эксикаторах над растворами заведомо летучего (параформальдегид) и заведомо нелетучего ( $FeSO_4$ ) восстановителей. Разработана методика отдельного определения летучих восстановителей из упаковочных материалов и показано, что определенное по такой методике содержание восстановителей в упаковочных материалах действительно коррелирует с их вуалирующим действием в условиях термостатного старения. В связи с полученными результатами обсуждены недостатки действующего ГОСТу 4665-62 на неактивную бумагу и сформули-

рованы предложения по его улучшению, в частности путем введения в него пункта об испытаниях на содержание летучих восстановителей и ограничении их предельно допустимой концентрации. Табл. — 2, илл. — 4.

УДК 771.53

Радиолюминесценция пленочной подложки как возможная причина вуалирования фотоматериалов при хранении. А. Л. Картужанский, В. И. Матвиенко, Л. И. Шур, А. Ф. Юрченко. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 186—190.

Авторами обнаружена радиолюминесценция пленочной подложки фотоэмульсионных слоев, которая хотя и незначительна при комнатной температуре (при низких температурах она резко возрастает для негорючей подложки), может являться причиной вуалирования фотоэмульсионных материалов высокой чувствительности при длительном хранении. Расчетным путем при известных упрощениях определена ожидаемая плотность такой вуали за год хранения пленки типа Паихром-10 при нормальных условиях и показано, что расчет дает правильный порядок величины — до 0.1; именно такова разность плотностей вуали слоев одной и той же эмульсии, полных на пленку и на стекло, после длительного хранения. Библи. — 8.

УДК 771.7

Антивуалирующее действие 1-фенил-5-меркаптотетразола и бис(1-фенилтетразолил-5) — дисульфида. В. А. Павлова. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 191—195.

Исследованы некоторые особенности поведения антивуалианта бис(1-фенилтетразолил-5)-дисульфида в растворах, его гидролиза в различных растворах, влияния на гидролиз температуры и pH, взаимодействия его с  $AgNO_3$  при различных условиях, а также других свойств, имеющих отношение к механизму его антивуалирующего действия. Показано, что собственно антивуалирующее действие дисульфида вообще несвойственно и что это действие обусловлено 1-фенил-5-меркаптотетразолом (ФМТ), являющимся одним из продуктов его гидролиза. Установлено, что степень гидролиза повышается с температурой и особенно при добавлении  $AgNO_3$  (в последнем случае достигается почти 100 %-й гидролиз даже в кислой среде). Из полученных данных следует, что если дисульфид вводится в раствор бромидов перед эмульсификацией, то скорее всего в готовой эмульсии его не будет вовсе, а останется лишь меркапид Ag и ацетон-

сульфенат, не обладающий антиуализирующим действием. Введение дисульфида вместо ФМТ во время эмульсификации или перед поливом, как принято при изготовлении фотобумажных эмульсий, также себя не оправдывает, так как требуется взять при равном эффекте вдвое больше дисульфида, чем ФМТ; это тем более нецелесообразно, что дисульфид специально готовится из ФМТ окислением последнего. Табл. — 2, илл. — 3, библи. — 8.

УДК 771.7

Сравнительное исследование влияния стабилизаторов и растворимого нодда на проявление пленки для цветного контрастирования типа «КП-5». Ц. С. Арнольд, В. С. Бремер, А. П. Стрельникова, Р. А. Эттингер. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 196—206.

В связи с предположением, что нестабильность результатов при проявлении цветных пленок может быть связана с накоплением в проявителе стабилизаторов и растворимых ноддов, вымываемых из эмульсионных слоев, предпринято исследование влияния двух стабилизаторов в проявителе — ста-соли и Ст-47 (1-фенил-5-меркаптотетразола), а также нодда и бромида калия, на результаты проявления цветной контрастной пленки КП-5 с высоким содержанием нодда в эмульсии (9 моль. %). В исследовании варьировались концентрации вводимых в проявитель веществ и степень его истощения (метраж обработанной в нем пленки). Установлено, что вымывание в проявитель ста-соли и нодда, в том числе и при дополнительном введении их в эмульсию, вообще не имеет места и поэтому не может быть причиной указывавшейся выше нестабильности результатов проявления. При

введении в проявитель ста-соль и бромид замедляют проявление, примерно в одинаковой степени для всех трех слоев пленки и для всего интервала экспозиций на пленке. Напротив, Ст-47 и нодд угнетают проявление тем сильнее, чем выше лежит эмульсионный слой и чем больше полученная им экспозиция. Сходство влияния Ст-47 и нодда дает основание считать, что нодд, подобно Ст-47, способен в сильной степени адсорбироваться на скрытом изображении. Табл. — 4, илл. — 5, библи. — 14.

УДК 771.7

Действие бензотриазола на фотографическое проявление. Н. М. Зюскин, К. Ю. Брайтчевская, О. Б. Глинская. Сб.: Успехи научной фотографии, т. XIV. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1970, стр. 207—215.

Научно действие бензотриазола (БТ) в проявителях с различными проявляющими веществами. В бессульфитных проявителях различия поведения разных проявляющих веществ с БТ оказались много больше, чем в присутствии сульфита, что дало основание предполагать возникновение в некоторых бессульфитных проявителях (разумеется, при известных условиях) инфекционного проявления. В частности, это имеет место в гидрохиноновом проявителе в присутствии продуктов окисления гидрохинона, и такой проявитель с БТ позволяет получать весьма контрастные изображения на любых, а не только на специальных эмульсионных слоях. В сульфитсодержащем гидрохиноновом проявителе присутствие БТ является фактором, определяющим ускорение проявления при введении спиртов или кетонов; такие проявители с БТ и ацетоном или циклогексаном также пригодны для инфекционного проявления. Илл. — 12, библи. — 7.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редакции . . . . .	3
<b>I. Стабилизирующие и антиуализирующие вещества, их свойства и механизм действия</b>	
Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, И. А. Ольшевская, В. Я. Починок, Л. И. Скрипник, Л. Н. Федорова, И. П. Федорова. Синтез тетразолов, триазолов и азосоединений и исследование их в качестве добавок к галогенидосеребряным фотографическим эмульсиям . . . . .	5
1. Синтез, строение, химические свойства и фотографическая активность	
Л. Ф. Авраменко, Ю. Б. Виленский, Б. М. Иванов, Н. В. Кудрявская, И. А. Ольшевская, В. Я. Починок, Л. И. Скрипник, Л. Н. Федорова, И. П. Федорова. Синтез тетразолов, триазолов, триазенов и азосоединений и исследование их в качестве добавок к галогенидосеребряным фотографическим эмульсиям . . . . .	12
2. Фотографическое исследование веществ . . . . .	
В. М. Гороховский, Я. А. Левин, И. П. Сотникова, Н. Ф. Ракова, В. В. Карунина, А. М. Галимова. Некоторые фотографические и физико-химические свойства 2- и 5-н-алкильных гомологов 4-оксо-6-метил-1,2,4-триазоло-(2,3а)-пиримидина . . . . .	24
Я. А. Левин, В. М. Гороховский, И. П. Сотникова, А. П. Федотова, Н. Ф. Ракова, В. В. Карунина. Строение, некоторые физико-химические и фотографические свойства ста-соли и ее изомеров . . . . .	30
*Н. А. Швинк, А. В. Казымов, С. А. Лернер, В. М. Гороховский. Стабилизаторы и антиуализирующие вещества в фотографических материалах (обзор патентной литературы с 1945 по 1966 г.) . . . . .	35
<b>II. Стабилизация фотографических эмульсий</b>	
В. И. Шеберстов. Процессы старения и стабилизации фотографических слоев . . . . .	84



Н. В. Макаров, А. В. Побединская. Синтез фотографических эмульсий с высоким значением $r_{B\gamma}$ с целью повышения их стабильности . . . . .	90
К. С. Дяликов, Н. Н. Ярославская, Л. П. Говорков. Некоторые особенности стабилизации безаммиачных высокодисперсных эмульсий . . . . .	97
Я. З. Зайденберг, К. М. Гинзбург, Е. С. Швайштейн, Л. В. Красный-Адмони, Л. Н. Физалка. Современный ассортимент фотобумаг,готавливаемых химико-фотографической промышленностью, и их стабилизация . . . . .	104
В. О. Иванов. К вопросу о стабилизации фотографических эмульсий . . . . .	109
*М. В. Мишакова, А. В. Борин, Н. А. Швинк. Влияние некоторых триазиндолицинов на оптическую сенсibilизацию фотографической эмульсии . . . . .	112
А. В. Борин, В. И. Слесарева, Г. Г. Морозова, В. И. Олейникова. Влияние тиосульфата натрия на фотографические свойства и сохраняемость оптически-сенсibilизированных эмульсионных слоев . . . . .	116
С. М. Соловьев, В. О. Иванов, А. С. Мальцева. Влияние желатинна на сохраняемость светочувствительных слоев . . . . .	124

**III. Изменение свойств фотоэмульсионных слоев при хранении**

А. Л. Картужанский, А. Ф. Юрченко. Некоторые новые данные о кинетике и механизме естественного старения фотоэмульсионных слоев . . . . .	134
С. М. Соловьев. Хранение сенсibilизированных материалов в вакууме . . . . .	140
А. С. Хейнман, В. П. Донатова. Старение инфрахроматических слоев и десенсibilизация . . . . .	149
В. Л. Зеликман, В. А. Дмитриева, Е. Б. Кондратьева, Л. Д. Северинова. Особенности старения высокозадубленных эмульсионных слоев . . . . .	155
*Л. Р. Афанасьева, А. Л. Картужанский, Л. Г. Трофимова. О возникновении микробной порчи фотоэмульсий при хранении в присутствии красителей и других добавок . . . . .	167
К. М. Гинзбург, Т. Б. Колесова, <u>В. А. Беляева</u> , И. М. Гутман. Старение фотографических бумаг . . . . .	171
А. Л. Картужанский, Л. Г. Трофимова. Изменение разрешающей способности при старении фотографических слоев . . . . .	174
М. И. Бершадский. Влияние летучих восстановителей из упаковочных материалов на вуалирование фотобумаг при хранении . . . . .	179
А. Л. Картужанский, В. И. Матвиенко, Л. И. Шур, А. Ф. Юрченко. Радиолуминесценция пленочной подложки как возможная причина вуалирования фотоматериалов при хранении . . . . .	186

**IV. Применение стабилизирующих и антивуалирующих веществ в проявителях**

В. А. Павлова. Антивуалирующее действие 1-фенил-5-меркаптотетразола и бис(1-фенилтетразолил-5)дисульфида . . . . .	191
--	-----

*Ц. С. Арнольд, В. С. Бремерер, А. П. Стрельникова, Р. А. Эттингер. Сравнительное исследование влияния стабилизаторов и растворимого подда на проявление пленки для цветного контрастирования «КП-5» . . . . .	196
Н. М. Зюскин, К. Ю. Брайчевская, О. Б. Глинская. Действие бензотриазола на фотографическое проявление . . . . .	207
Рефераты . . . . .	216

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ  
Том XIV  
Старение и стабилизация фотографич. материалов

*Утверждено к печати*

*Комиссией по химии фотографических процессов АН СССР*

Редактор издательства *В. А. Станкович*  
Художник *В. В. Грибакин*  
Технический редактор *И. М. Кашгарова*  
Корректоры *Э. Н. Липпа* и *Г. Н. Аглаз*

Сдано в набор 31/XII 1969 г. Подписано к печати 13/VII 1970 г.  
Формат бумаги 70 × 108 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. л. 7 <sup>1</sup>/<sub>2</sub>. Печ. л. 14 <sup>1</sup>/<sub>4</sub> = 19,95  
усл. печ. л. Уч.-изд. л. 19,02. Над. № 4042. Тип. зан № 700. М-10035.  
Тираж 1000. Бумага № 2. Цена 1 р. 90 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»  
Ленинград, В-164, Менделеевская линия, д. 1

1-я тип. издательства «Наука», Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

