

Список литературы

1. Livage J., Lemerle J. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1982. V. 12. P. 103.
2. Суйковская Н. В. // *Химические методы получения тонких прозрачных пленок*. Л., 1971.
3. Kurokawa Y., Shirakawa T., Saito S., Yui N. // *Journ. Mater. Sci. Lett.* 1986. V. 5. № 10. P. 1070.
4. Сычев М. М. // *Неорганические клеп.* Л., 1986.
5. Мальченко С. Н., Горошко Н. Н., Баран С. В., Ермоленко В. И., Витенчик Т. М. // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* 1989. № 1. С. 115.
6. Мальченко С. Н., Горошко Н. Н., Байков М. В., Чудаков В. А., Холмецкий А. О., Мисевич О. В. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр.* 1989. № 1. С. 21.
7. Мальченко С. Н., Орлик Д. Р., Байков М. В., Баран С. В. *Формирование пленочных структур SnO₂ и SnO₂—Pd из водных коллоидных растворов* / *Ред.-кол. журн. «Весті АН БССР. Сер. хім. навук»*. Мн., 1987. Деп. в ВИНТИ 06.11.87. № 7780-B87.
8. Hasegawa K., Saito T. // *Journ. Appl. Phys.* 1967. V. 38. № 12. P. 4707.
9. Феррман В. Е. // *Магнитные жидкости: Справочное пособие*. Мн., 1988.
10. Иверопова В. И., Ревкевич Г. П. // *Теория рассеяния рентгеновских лучей*. М., 1972.

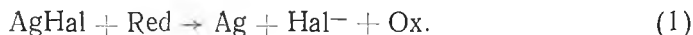
УДК 77.023.71:621.386.84:778.33

Г. М. КОРЗУН, В. В. БЕЛЕНКОВ,
В. С. ГУРИН, С. К. РАХМАНОВ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА ТИОЦИАНАТ-АНИОНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА, ФОРМИРУЮЩЕГО ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Фотографические изображения с низкой оптической плотностью, полученные, например, вследствие недостаточно тщательной сбалансированности условий экспонирования и последующей обработки фотоматериала, можно усилить за счет регулируемого изменения кроющей способности серебра (КС) проявленного изображения [1—6]. На практике это достигается за счет последовательной окислительно-восстановительной обработки серебра изображения в растворе окислителя (обычно $K_3[Fe(CN)_6]$ и растворимого галогенида), приводящей к образованию малорастворимого $AgHal$, а затем в растворе восстановителя ($NaBH_4$, соединений Sn (II), в том числе в присутствии восстановителей $AgHal$), приводящей в конечном итоге к образованию частиц серебра разной дисперсности [4—6].

В отсутствие растворителей $Ag Hal$ образование частиц Ag может протекать по механизму твердофазного восстановления, описываемого уравнением (1):



По данным [4, 5], в том случае размеры образующихся частиц серебра практически такие же, как у исходных, и эффективность процесса усиления невелика.

В присутствии растворителей $Ag Hal$ восстановление этого металла может протекать не только из твердой фазы, но также из его растворимых комплексов, диффундирующих в эмульсионный слой (2):



Это приводит к образованию значительно более мелких, по сравнению с первоначальными, частиц серебра с высокой КС и, следовательно, повышению эффективности процесса усиления D . В качестве лигандов ионов Ag^+ , входящих в состав усиливающего раствора, могут использоваться тиоцианат-анионы в виде солей щелочных металлов [3, 5]. Предполагалось, что катионы последних, выступая в качестве противоионов по отношению к тиоцианат-анионам и оказывая влияние на скорость

диффузии SCN^- -ионов в желатиновый слой [7, 8], могут воздействовать на скорость процесса (2), а тем самым на количество образующихся частиц высокодисперсного серебра, а следовательно, на эффективность усиления.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили рентгентехническая пленка *D7* производства фирмы «Агфа-Геверт» и рентгеновская медицинская пленка РМ-В производства КПО «Тасма».

Пленки экспонировались на рентгеносенситометре МНИРРИ, согласно ОСТ 6—17—54—80. Пленка *D7* — белым спектром рентгеновской трубки при напряжении 80 кВ и силе тока 4 мА. Доза облучения на 15-м поле сенситограммы составляла 0,8 Р. Пленка РМ-В экспонировалась в сочетании с двумя усиливающими люминесцентными экранами типа ЭУ-В2 при напряжении на трубке 80 кВ и силе тока 0,5 мА. Доза облучения на 15-м поле сенситограммы составляла 0,05 Р.

Сенситограммы, полученные после стандартной химико-фотографической обработки [1], подвергали усиливающей обработке по МДС, которая состояла в окислении серебра изображения до AgCl в растворе, содержащем $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NaCl , и последующем его восстановлении в растворах, содержащих Sn (II) и различное количество тиоцианатов лития, натрия или калия.

Эффективность усиливающей обработки оценивали по значениям сенситометрических характеристик пленок и по характеру кривых зависимости коэффициента усиления изображения $K_y = D_y/D$ (где D_y и D — соответственно оптическая плотность усиленного и исходного изображения) от величины D . Изменения геометрических размеров элементов изображения (уширение линий) после усиливающей обработки устанавливали с помощью микроденситометра МД 100. Для этого на образец пленки контактным способом впечатавали изображение миры, самый широкий штрих которой (128 мкм) после обычной или усиливающей обработки пленки сканировали на микроденситометре через прямоугольную щель размером 2000×60 мкм с использованием проекционных объективов Ароchromat 16/0,40" с записью на компенсографе К 201. Ширину линии измеряли на высоте 0,1 единицы оптической плотности над уровнем вуали. Ошибка измерения составляла ± 1 мкм.

Результаты и их обсуждение

Введение в состав восстанавливающего раствора тиоцианат-анионов приводит к значительному увеличению эффективности процесса усиливающей обработки, что выражается в увеличении чувствительности к излучению пленки *D7* в 4—5 раз, РМ-В в 2—2,5 раза по сравнению с усилением в растворе, не содержащем тиоцианат-анионы. Из табл. 1, где представлены сенситометрические характеристики пленок при различных вариантах обработки, и рисунка (кривые зависимости K_y от величины D) следует, что указанные величины определяются как концентрацией тиоцианат-анионов в восстанавливающем растворе, так и природой их противоионов. Как видно из рисунка, во всех случаях усиления, независимо от природы тиоцианата и его концентрации в восстанавливающем растворе, наблюдается сверхпропорциональное усиление оптических плотностей как для пленки РМ-В, так и для пленки *D7*. Сверхпропорциональный характер усиления, выражающийся увеличением K_y с ростом D , обусловлен увеличением доли высокодисперсного серебра в усиленном изображении с ростом D .

Величина K_y при одинаковом содержании тиоцианат-анионов возрастает в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ . Его максимальная величина для пленки *D7* составляет ~ 7 , для пленки РМ-В — ~ 9 . Существенно, что по мере увеличения содержания SCN^- -ионов в восстанавливающем растворе влияние природы их противоионов на эффективность усиления изображения закономерно уменьшается (см. рисунок) и при концентрации раствора около 1,5 моль/л оно практически не регистрируется.

Таблица 1

Сенситометрические характеристики радиографических пленок D7 и РМ-В после стандартной химико-фотографической обработки и усиления по МДС (D_0 — D вуали, γ — коэффициент контрастности, $S_{0,85+D_0}$ — фотографическая чувствительность)

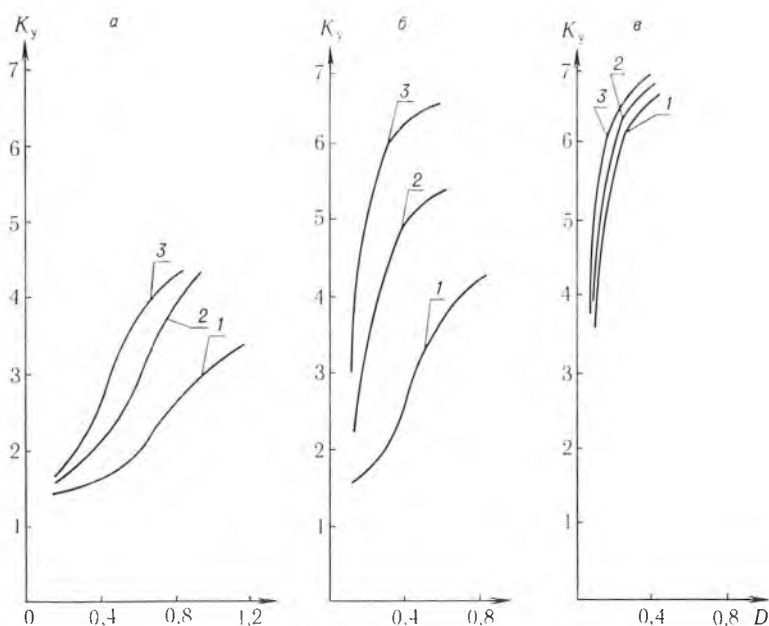
Тип обработки	D7			РМ-В		
	D_0	γ	$S_{0,85+D_0}$ P^{-1}	D_0	γ	$S_{0,85+D_0}$ P^{-1}
Стандартная	0,05	4,0	10	0,09	3,0	800
Усиление по МДС при содержании (моль/л):						
без тиоцианата	0,05	4,0	14	0,10	3,0	900
LiSCN — 0,25	0,05	7,0	21	0,09	6,8	1300
NaSCN — 0,25	0,06	6,0	27	0,09	6,8	1450
KSCN — 0,25	0,05	6,3	32	0,10	6,4	1600
LiSCN — 0,5	0,06	6,9	30	0,12	6,8	1850
NaSCN — 0,5	0,08	5,2	53	0,16	7,0	2150
KSCN — 0,5	0,08	4,4	76	0,16	7,0	2250
LiSCN — 1,0	0,08	4,2	76	0,18	7,0	2500
NaSCN — 1,0	0,10	4,2	78	0,20	7,6	2500
KSCN — 1,0	0,10	3,8	80	0,20	7,8	2500

Данные, характеризующие степень повышения оптической плотности изображения и уширение линии в процессе усиливающей обработки пленок РМ-В по МДС с использованием восстанавливающих растворов, содержащих разные количества тиоцианат-анионов и различные противоионы, представлены в табл. 2. Из этих и приведенных выше результатов следует, что различия в эффективности усиления при использовании в составе восстанавливающих растворов LiSCN, NaSCN и KSCN в целом коррелируют с соответствующими различиями в величине уширения линии. Однако последние различия оказываются сильно выраженными и при значительном содержании тиоцианат-ионов ($\sim 1,5$ — 2 моль/л) в восстанавливающих растворах, когда эффективность усиления практически не зависит от природы противоионов тиоцианат-анионов.

Как отмечено в [4—6], эффективность процесса усиления по МДС, характеризуемая величиной K_y , зависит от доли высокодисперсного серебра с высокой КС в составе усиленного изображения, которая, в свою очередь, определяется соотношением скоростей восстановления AgHal, составляющего отбеленное изображение по двум направлениям (1) и (2). Очевидно, что рост эффективности усиления всех D исходного изображения с увеличением содержания тиоцианат-ионов в составе усиливающего раствора (см. рисунок) обусловлен возрастанием скорости стадии (2) и связанного с этим увеличением доли высокодисперсного серебра.

Показанное экспериментально в работе влияние природы противоиона в тиоцианате, содержащемся в восстанавливающем растворе, на эффективность процесса усиления по МДС, по-видимому, обусловлено известным из литературы [9, 10] фактом влияния природы катиона K^+ , Na^+ , Li^+ на скорость проникновения тиоцианат-ионов в желатиновый слой. Согласно данным [9, 10], указанные катионы в разной степени конкурируют с желатиной в эмульсионном слое в отношении связывания воды, обеспечивая при прочих равных условиях разную степень набухания такого слоя, благодаря чему коэффициенты диффузии SCN^- -ионов возрастают в ряду $Li^+—Na^+—K^+$.

Наиболее высокая скорость проникновения тиоцианат-ионов в желатину



Зависимость K_y от D для пленки D7 при усилении по МДС с использованием восстанавливающего раствора с LiSCN (1), NaSCN (2) и KSCN (3) при содержании последних в количестве 0,25 моль/л (а); 0,5 моль/л (б); 1,0 моль/л (в)

Таблица 2

Значения оптической плотности штриха (D) и ширина штриха (d) изображения миры (для штриха 128 мкм) на пленке РМ-В после стандартной химико-фотографической обработки и усиления по МДС

Тип обработки	D	d , мкм	Δd , мкм
Стандартная обработка	0,60	132	0
Усиление по МДС при содержании (моль/л):			
LiSCN — 0,25	1,00	134	2
NaSCN — 0,25	1,25	136	3
KSCN — 0,25	1,35	140	8
LiSCN — 0,5	1,50	138	6
NaSCN — 0,5	2,15	152	20
KSCN — 0,5	2,25	158	25
LiSCN — 1,0	2,3	156	24
NaSCN — 1,0	2,5	176	44
KSCN — 1,0	2,7	205	73

тиновый слой, имеющая место в том случае, когда в качестве их противоионов выступают катионы K^+ , обеспечивает наибольшую скорость протекания стадии (2) и, следовательно, наибольшую эффективность процесса усиления изображения (табл. 1, рисунок) и максимальное уширение линий (табл. 2). Данные результаты могут быть связаны и с различной диффузионной способностью комплексных ионов серебра, в качестве противоионов которых также выступают катионы указанных выше щелочных металлов.

Тот факт, что противоионы тиоцианат-анионов практически не влияют на эффективность процесса усиления изображения по МДС при до-

статочной высокой концентрации анионов в восстанавливающем растворе (табл. 1, рисунок), может быть связан с тем, что величина степени диспергирования достигает некоторого предельного значения для рассматриваемых условий проведения процесса. Последние не зависят от диффузионной способности в объеме желатинового слоя комплексных ионов серебра, которая, как об этом можно судить на основании данных об уширении линий (табл. 2), и при высокой концентрации тиоцианат-ионов в восстанавливающем растворе является функцией природы их противоионов.

Полученные результаты являются дополнительным свидетельством в пользу представлений о природе процессов, ответственных за повышение степени дисперсности серебра изображения в результате усиления последнего по МДС [5, 6]. Они являются также основой для реализации еще одного пути регулирования сенситометрических и функциональных характеристик черно-белых галогенсеребряных регистрирующих материалов за счет соответствующего выбора противоиона в тиоцианате щелочного металла, входящего в состав восстанавливающего раствора на основе солей олова (II) и использующегося в процессе усиления по МДС.

Список литературы

1. Браницкий Г. А., Корзун Г. М., Рахманов С. К. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1986. № 1. С. 102.
2. Биктимиров Р. С., Капустин В. И., Корзун Г. М. и др. // Дефектоскопия. 1987. № 8. С. 11.
3. Браницкий Г. А., Сташенок В. Д., Рогач Л. П. и др. Принципы усиления серебряного изображения, основанные на диспергировании частиц серебра и его осаждении из проявляюще-фиксирующих растворов. Мн., 1987. 27 с. Деп. в ВИНТИ 22.12.87. № 8944-87.
4. Корзун Г. М., Рахманов С. К., Григоренко В. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 1. С. 20.
5. Корзун Г. М., Рахманов С. К., Кузьмичев А. А., Свиридов В. В. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1988. № 6. С. 96.
6. Branitsky G. A., Corzun G. M., Rakhmanov S. K. // Journ. Inf. Rec. Mater. 1989. V. 17. N 3. P. 191.
7. Кондратьев В. А., Чернов С. Ф. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 283. № 3. С. 664.
8. Корзун Г. М., Рахманов С. К., Кузьмичев А. А., Хвалюк В. Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1990. № 2. С. 19.
9. Редько А. В. Специальные процессы обработки кинофотоматериалов. М., 1987. С. 208.
10. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л., 1980.

УДК 541.133:537.312.6

П. П. ЖУК, М. В. ЗИНКЕВИЧ,
В. В. ХАРТОН, А. А. ВЕЧЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ

Сложные оксиды со структурой перовскита типа LnTO_3 ($T = \text{Mn, Co, Cr, Ni, Fe}$) являются эффективными электродными материалами электрохимических устройств с твердыми и жидкими электролитами [1—3]. Исследования показали перспективность использования кобальтитов редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве кислородных электродов высокотемпературных топливных элементов с твердым электролитом [4, 5], электрохимических сенсоров [2]. Однако их применение сдерживается из-за больших по сравнению с твердыми электролитами на основе ZrO_2 коэффициентов термического расширения, а также трудностью нанесения пористых электродных слоев кобальтита РЗЭ на твердоэлектродлитную подложку. Среди кобальтитов наивысшей проводимостью обладает LaCoO_3 , легирование которого щелочноземельными элементами приводит к значительному (на 3—4 порядка) увеличению проводимости в области средних и низких температур [5—9].