

Г. И. СЕРДЮК, В. Д. СТАШОНОК,
Г. П. ШЕВЧЕНКО, В. В. СВИРИДОВ,
В. О. ИВАНОВ, Р. С. БИКТИМИРОВ, В. К. КАЛЕНТЬЕВ

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ГАЛОИДОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОСЛОЕВ В МЕДНОФОРМАЛЬДЕГИДНОМ ФИЗИЧЕСКОМ ПРОЯВИТЕЛЕ

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в разработке фотографического процесса с физическим бессеребряным проявлением (ФБП) [1], возможность использования его для проявления галогидосеребряных (ГС) фотослоев изучена недостаточно.

Между тем из-за дефицитности серебра и необходимости его экономии эта область использования ФБП представляет значительный интерес для дальнейшего развития галогидосеребряного фотографического процесса.

До недавнего времени не удавалось получить несеребряные металлические изображения хорошего качества на ГС фотослоях из-за того, что серебряные частицы, формирующиеся в ГС фотослоях после их обычной химико-фотографической обработки, не обладают каталитической активностью (КА) по отношению к реакциям осаждения неблагородных металлов из растворов или их активность очень мала.

Нами установлено, что активность серебряных частиц в реакции восстановления меди формальдегидом и борогидридом натрия существенно зависит от состава фиксажа. Так, фиксирование ГС фотослоев в растворах роданида, тиосульфата, тиомочевины или в растворах, представляющих собой сочетание солей щелочных металлов комплексонов (нитрилтриуксусной и нитрилтриметилфосфоновой кислот) с перечисленными серосодержащими лигандами, приводит к получению неактивных частиц серебра. В первом случае это связано, по-видимому, с образованием комплексных соединений серебра с серосодержащими лигандами, превращающихся в щелочной среде в сульфид [2—4], который дезактивирует Ag-центры. При использовании фиксирующих растворов с комплексоном дезактивация Ag-центров, возможно, связана с образованием в процессе фиксирования смешанных комплексов $AgLY$ (L — анионы комплексонов, $Y = SCN^-$, $S_2O_3^{2-}$), которые, как установлено в работе [4], не подвергаются разрушению до Ag_2S в щелочной среде, но не разрушаются и под действием некоторых органических восстановителей (гидрохинон, метол) и, как показали наши опыты, формальдегида и борогидрида натрия. Применение концентрированного аммиака в качестве фиксирующего раствора для ГС слоев дает возможность получать серебро, обладающее КА в реакции восстановления меди формальдегидом. Однако скорость растворения галогидного серебра в таком растворе очень мала, в результате фиксажи на основе аммиака не могут использоваться на практике.

О существенном влиянии состава фиксажа на КА серебряных частиц свидетельствует также и тот факт, что Ag-частицы, создающие видимое изображение в фотослоях на основе TiO_2 (химическое проявление слоев осуществлялось в метоловом проявителе с последующим фиксированием в растворах HCl и NH_4OH), эффективно катализируют осаждение меди из сильно щелочных концентрированных формальдегидных растворов химического меднения [5], в то время как Ag-частицы, формирующиеся в этих же слоях, но отфиксированные в растворе тиосульфата, не обладают КА. На активность серебряных частиц в реакциях ФБП, по-видимому, влияет и состав химического проявителя, так как добавка к метоловому химическому проявителю сульфита при обработке TiO_2 -слоев также приводит к дезактивации серебряного изображения, которая может быть снята обработкой слоя раствором H_2O_2 . Заметим, что вопрос о возможных причинах потери КА серебряными частицами, образующимися в ГС слоях, сложен и требует специального исследования.

В БГУ имени В. И. Ленина разработана методика усиления слабого серебряного изображения в галогосеребряных фотослоях обычного типа за счет осаждения на нем меди или никеля из растворов физических проявителей, содержащих в качестве восстановителя борогидрид [6]. В исследовании, выполненном совместно БГУ имени В. И. Ленина и Казанским институтом химико-фотографической промышленности, найдены условия получения медного и никелевого изображений на галогосеребряных фотослоях с уменьшенным в 10—40 раз содержанием серебра при использовании того же восстановителя [7—10]. Сущность химико-фотографической обработки ГС слоев, приводящая к образованию на них несеребряных металлических изображений, сводится к тому, что после получения слабого серебряного изображения обычным способом, производится его конвертирование в галогенид путем обработки в растворе, содержащем $K_3[Fe(CN)_6]$ и KBr , и последующее восстановление галогенида в растворе медноборогидридного (МБГ) проявителя до металла, который при данных условиях получения обладает КА в реакции восстановления ионов Cu^{2+} борогидридом.

Как показало выполненное нами исследование, получение медных изображений хорошего качества на ГС фотослоях с обычным и уменьшенным содержанием серебра возможно при использовании не только МБГ проявителя, но и медного проявителя, содержащего в качестве восстановителя формальдегид. Схема получения медных изображений при этом не отличается от схемы, использующейся при МБГ проявлении: 1) экспонирование излучением, обычным для данного типа слоев; 2) химическое проявление до предельных плотностей; 3) фиксирование в любом фиксаже, применяемом для растворения невосстановленного галогидного серебра; 4) конвертирование серебра в $AgBr$ в растворе, содержащем феррицианид калия и KBr ; 5) проявление в медноформальдегидном (МФ) проявителе.

Исследовались фотопленки с нормальным (Фото-65) и уменьшенным содержанием серебра. Последние были изготовлены на основе эмульсий для пленок ФТ-41 и МЗ-3, разбавленных раствором инертной желатины, которые наносились с помощью поливной машины типа «Кэбик» на подслоенную триацетатную основу, покрытую с обратной стороны противореальным контрслоем. На политый слой эмульсии наносился защитный слой из сильнозадушенной желатины ~ 1 мк. Содержание серебра в пленках составляло $0,3 \text{ г/м}^2$, что в 20 раз меньше, чем в обычных пленках. Экспонированные пленки химически проявлялись в течение 2 мин в проявителе УП-2, фиксировались в тиосульфатном фиксаже в течение 10 мин, обрабатывались 30 с в растворе феррицианида калия с добавкой KBr и затем вносили в раствор МФ проявителя. Указанное время обработки до усиления позволяет достичь максимальные для использованных пленок фотографические характеристики при $D_B = 0^*$.

Исследование показало, что для усиления полученного серебряного изображения на ГС фотослоях можно воспользоваться МФ проявителем различного состава. Медное изображение формируется с большой скоростью в щелочном концентрированном медном проявителе, разработанном для проявления Ag -центров в фотослоях на основе TiO_2 и содержащем соль меди, глицерин, щелочь и формальдегид [5]. Однако при использовании этого проявителя формируется изображение плохого качества (из-за растрескивания слоя осаждающейся меди), и происходит сильное вуалирование слоев.

Нами разработан МФ проявитель, по составу аналогичный указанному в работе [5], но менее концентрированный и содержащий небольшую добавку трилона Б **: $CuSO_4$ — $0,28 \text{ м/л}$; глицерин — $0,88$; трилон Б — $0,029$; $NaOH$ — $1,75$ и CH_2O — $1,36 \text{ м/л}$.

* Отметим тот факт, что появление на пленках до стадии усиления даже небольшой вуали нежелательно, так как в процессе усиления в МФ проявителе наряду с ростом плотности изображения наблюдается и значительное усиление плотности вуали.

** Трилон Б, вводимый в проявитель в малых количествах, выступает не столько

Таблица 1

Фотографические характеристики малосеребряных пленок ФТ-41 и МЗ-3
в зависимости от времени проявления в МФ проявителе

Время проявления, мин	$S_{0,2}, \text{лк}^{-1} \text{с}^{-1}$		γ		$D_{\max}$	
	ФТ-41	МЗ-3	ФТ-41	МЗ-3	ФТ-41	МЗ-3
0	0,06	0,07	0,8	0,9	0,55	1,0
5,5	—	0,16	—	2,1	—	2,0
8	0,1	0,2	1,7	2,7	1,6	3,0
11	0,15	0,4	2,0	3,5	2,4	4,0
16	0,2	0,5	4,5	6,0	4,4	6,0

Таблица 2

Предельные фотографические характеристики пленок ФТ-41 и МЗ-3
с обычным и уменьшенным в 20 раз содержанием серебра

Содержание серебра в слое, г/м ²	$S_{0,2}, \text{лк}^{-1} \text{с}^{-1}$		γ		$D_{\max}$	
	ФТ-41	МЗ-3	ФТ-41	МЗ-3	ФТ-41	МЗ-3
6,0 (обычный насос*) [11]	2,0	0,7—1,4	4,0	1,8—2,5	5,2	2,6—3,7
0,3	0,2	0,5—1,3	9,0	6,0	6,0	6,0

* Приведены стандартные фотографические характеристики [11].

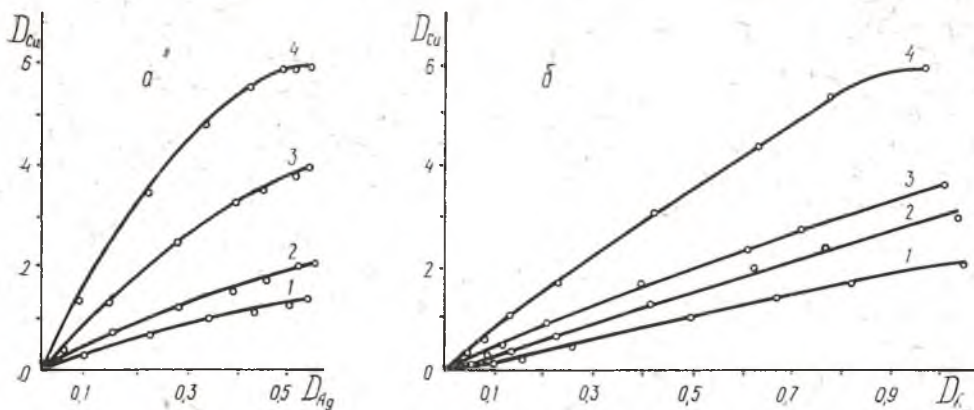
В присутствии каталитической поверхности проявитель устойчив в течение ~40 мин. Минимальная плотность Ag-изображения, которое может быть усилено за счет осаждения меди из МФ проявителя, составляет 0,01 и менее. При использовании этого проявителя на пленке Фото-65 можно получить существенно большую светочувствительность по сравнению с достигаемой при стандартной обработке пленки ($S_{0,2}$ увеличивается до 17 раз). Наряду с повышением чувствительности значительно возрастает контраст слоев. В зависимости от времени проявления диапазон достигаемых значений γ составляет от 1 до 20, значения $D_{\max}$ достигают 6,0 и выше.

В табл. 1 приведены фотографические характеристики исследованных пленок ФТ-41 и МЗ-3 с уменьшенным содержанием серебра после их обычной химико-фотографической обработки и после усиления в течение разного времени в разработанном МФ проявителе.

Как следует из табл. 1, исследовавшиеся пленки с малым содержанием серебра при их обычном химическом проявлении характеризуются меньшей чувствительностью, контрастностью и значением $D_{\max}$ по сравнению с соответствующими пленками с обычным количеством серебра (табл. 2).

В процессе усиления слабых серебряных изображений в МФ проявителе наблюдается увеличение $S_{0,2}$, $D_{\max}$ и γ , причем с увеличением времени проявления повышаются все фотографические характеристики пленок, а вуаль даже при длительном проявлении отсутствует. Заметим, что если наибольшая чувствительность для обоих типов пленок достигается практически при проявлении в течение 11 мин, то значения $D_{\max}$ и γ продолжают увеличиваться и при больших временах проявления, причем

в роли комплексообразующего агента, сколько в роли добавки, влияющей на структуру медного изображения. В его присутствии не наблюдается растрескивания слоя осажденной меди и формируются качественные медные изображения.



Усиление слабого серебряного изображения за счет осаждения меди из МФ проявителя:

D_{Ag} — плотность исходного (серебряного) изображения; D_{Cu} — плотность усиленного (медного) изображения. Время проявления в МФ проявителе: а — пленки ФТ-41 — 8 мин (1); 11 мин (2); 16 мин (3); 22 мин (4); б — пленки МЗ-3 — 5,5 мин (1); 8 мин (2); 11 мин (3); 16 мин (4)

осаждение меди можно проводить до любой желаемой плотности изображения ($D_{max} > 0,6$). На основании сравнения исходных оптических плотностей (D_{Ag}) с оптическими плотностями после усиления (D_{Cu}) (см. рисунок) можно отнести МФ проявитель к пропорциональным усилителям, т. е. таким, которые обеспечивают пропорциональное усиление исходных оптических плотностей, в результате чего контраст изображения возрастает.

Из табл. 2 следует, что использование МФ проявителя позволяет получать на малосеребряных пленках чувствительность, сопоставимую с чувствительностью соответствующих пленок с обычным содержанием серебра при их стандартной химико-фотографической обработке, величины же D_{max} и γ при этом оказываются существенно большими.

Исследование, результаты которого изложены в данной статье, показало перспективность использования медных проявляющих растворов на основе формальдегида для получения медных изображений на малосеребряных пленках. Медноформальдегидные проявители с успехом могут быть использованы и для усиления слабых серебряных фотографических изображений на обычных фотослоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Кондратьев В. А. — Успехи науч. fotogr., 1979, т. 19, с. 43.
2. Стадницкая Е. В., Антонов С. М., Шеберстов В. И. и др. — Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1979, т. 24, с. 309.
3. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. — М., 1975.
4. Недув А. М., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Координационная химия, 1977, вып. 3, с. 812.
5. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Сердюк Г. И. — Ж. науч. и прикл. fotogr. и кинематогр., 1976, т. 21, с. 48.
6. Свиридов В. В., Сташенок В. Д., Капариха А. В., Рогач Л. П., Браницкий Г. А. А. с. 678458 G03c (СССР). Способ усиления серебряных фотографических изображений. — Оpubл. в БИ, 1979, № 29, с. 182.
7. Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Виноградова Г. Г., Иванов В. О., Калентьев В. К., Капариха А. В., Ляндо В. А., Рогач Л. П., Свиридов В. В., Сташенок В. Д. А. с. 734594 G03c (СССР). Способ изготовления высококонтрастных мелкозернистых галогенсеребряных фототехнических материалов. — Оpubл. в БИ, 1980, № 18, с. 239.
8. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. — Доклад С-1.9 на V Международном конгрессе по репрографии. — Прага, 1979, 18—22 июня.
9. Свиридов В. В. Предельные свойства фотографических регистрирующих сред: Тез. докл. Всесоюзной конф. — Черноголовка, 1979, с. 69.
10. Калентьев В. К., Браницкий Г. А. Там же, с. 71.

УДК 542.61

Р. Г. ГРУЧЕНКОВ, О. Р. СКОРОХОД, Н. И. БОНДАРЬ

ЭКСТРАКЦИЯ Мо (VI) С ПОМОЩЬЮ 2-(α -N-ПИПЕРИДИНО)-ИЗОПРОПИЛ-4- -ОКСИТЕТРАГИДРОФУРАНОНА-3

В разработанном ранее [1] экстракционно-фотометрическом методе определения молибдена указывалось, что Мо (VI) экстрагируется раствором 2-(α -N-пиперидино)-изопропил-4-окситетрагидрофуранона-3 в хлороформе в кислой среде, оптимальная концентрация кислоты 2—2,5 н. Поскольку экстракция молибдена может представлять самостоятельный интерес (например, для выделения молибдена из смеси или его концентрирования) нам представлялось интересным более подробно изучить этот процесс в зависимости от различных факторов: концентрации ионов H^+ , природы кислоты, влияния посторонних элементов.

Реактивы и методика эксперимента. Растворы Мо (VI) готовились из перекристаллизованного молибдата аммония квалификации «чда», серная, соляная и хлорная кислоты были квалификации «хч» или «чда». Для приготовления растворов аминоксифуранона использовался хлороформ, очищенный путем промывания серной кислотой, затем водой до нейтральной реакции и последующей перегонкой. Концентрация аминоксифуранона в хлороформе в пять раз превышала концентрацию Мо (VI) в водной фазе. Время установления экстракционного равновесия 3 мин. Концентрация Мо (VI) в водном растворе после экстракции определялась фотометрически с помощью пирокатехина [2]. Концентрация Мо (VI) в органической фазе определялась по разности.

Показано, что экстракция молибдена возможна из растворов H_2SO_4 , HCl , $HClO_4$. Интервал концентраций ионов H^+ , в котором достигалось максимальное извлечение Мо (VI), неодинаков для различных кислот.

Как видно из рисунка, для всех изученных кислот достигается полное извлечение Мо (VI) из водного раствора даже путем однократной экстракции равным объемом реагента в хлороформе. При этом экстракция молибдена в HCl наблюдается в менее кислой среде (полное извлечение при $pH=1-4$), а для H_2SO_4 — в более кислой (полное извлечение при $pH=3-2$ н H_2SO_4). Хлорная кислота занимает промежуточное по-

Концентрирование Мо (VI) раствором аминоксифуранона в хлороформе

Объем органической фазы, мл	Объем водной фазы, мл	Концентрация Мо в водной фазе, моль/л	1-кратная экстракция		5-кратная экстракция	
			концентрация Мо в органической фазе, моль/л	процент извлечения E	концентрация Мо в органической фазе, моль/л	процент извлечения E
10	10	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	25	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	50	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	100	$0,95 \cdot 10^{-5}$	$0,76 \cdot 10^{-4}$	80,0	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	200	$0,47 \cdot 10^{-5}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$	52,6	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	250	$3,80 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-4}$	34,2	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	500	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$0,05 \cdot 10^{-4}$	5,2	$0,83 \cdot 10^{-4}$	87,3