

541

B-75

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В. И. ЛЕНИНА

544.52

Татьяна Николаевна ВОРОБЬЕВА

ФОТОЛИЗ СОЛЕЙ СЕРЕБРА И ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКОГО  
БЕССЕРЕБРЯНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

/02.00.04 - физическая химия/

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

- Минск, 1973 год -

541  
В-75

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В. И. ЛЕНИНА

3180 ар

Татьяна Николаевна ВОРОБЬЕВА

ФОТОЛИЗ СОЛЕЙ СЕРЕБРА И ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКОГО  
БЕССЕРЕБРЯНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

/02.00.04 - физическая химия/

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

БИБЛИОТЕКА БТИ  
имени С. М. КИРОВА

- Минск, 1973 год -

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Белорусского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета имени В.И.Ленина.

Научный руководитель - заведующий кафедрой неорганической химии Белгосуниверситета, кандидат химических наук, доцент В.В.СВИРИДОВ.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор В.И.ШЕБЕРСТОВ  
/Полиграфический институт, г.Москва/;  
кандидат химических наук, ст.научный сотрудник  
И.Ф.КОНОНОК /Белорусский государственный университет им.В.И.Ленина, г.Минск/.

Ведущее научно-исследовательское учреждение:  
Ленинградский институт киноинженеров.

Автореферат разослан "5" июля 1973 года.

Защита диссертации состоится "18" ~~сентября~~ 1973 года на заседании Совета по присуждению ученых степеней по химическим наукам Белорусского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им.В.И.Ленина /г.Минск, Университетский городок, химический корпус, ауд.201/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгосуниверситета им.В.И.Ленина.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:  
220080, Г.Минск, Университетский городок, БГУ им.В.И.Ленина, секретарю Совета.

Ученый секретарь Совета  
доцент

/В.В.Беляев/

В последние годы в связи с ростом дефицитности серебра особенно остро встала насущная проблема замены галогдосеребряных фотослоев другими несеребряными светочувствительными материалами. В СССР и других странах ведутся интенсивные исследования в области нового фотографического процесса с бессеребряным проявлением. Сущность его заключается в том, что скрытое изображение получается за счет фотохимического восстановления благородного металла — серебра, палладия, платины, родия в фотослое, а проявление скрытого изображения производится за счет осаждения на фотолитических частях не благородного металла: никеля, кобальта или меди, — продуктов восстановления в растворе соответствующих ионов. Поскольку благородный металл расходуется лишь на стадии образования скрытого изображения, то его количество в фотослое можно снизить в 100–1000 раз по сравнению с обычными галогдосеребряными фотоматериалами. Фотопроцесс с бессеребряным проявлением дает возможность получения безвуальных штриховых и полутоновых изображений.

Основной недостаток процесса на данном этапе развития заключается в том, что используемые фотослои имеют малую светочувствительность. Минимальная экспозиция, обеспечивающая получение проявляемого изображения, достигнутая до настоящего времени, не менее  $10^{-4}$  дж/см<sup>2</sup> при действии света с длиной волны 665нм. Светочувствительность в области видимого света гораздо ниже. Дальнейшая судьба этого фотопроцесса в значительной мере зависит от того, насколько удастся повысить светочувствительность слоев бессеребряного проявления без существенного увеличения расхода соединений благородных металлов.

В связи с вышесказанным, задачей настоящей работы явилось исследование некоторых практических и теоретических аспектов бессеребряного проявления фотослоев, содержащих малые количества серебра, с целью выяснения перспектив разработки пригодных для практического использования процессов. Такая постановка вопроса потребовала, в первую очередь, сравнить свойства фотослоев, содержащих различные соли серебра ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ), в фотопроцессе с физическим серебряным и бессеребряным проявлением и определить, занимает ли в данном случае бромистое серебро такое же особое место, как и в обычной фотографии. Сравнение поведения различных солей серебра представлялось тем более необходимым, что в более ранних работах изу-

чадась лишь слои, содержащие в качестве светочувствительной композиции азотнокислое серебро. Естественно, что на начальном этапе исследования перспектив применения солей серебра в новом фотографическом процессе наиболее целесообразно было сосредоточить внимание на изучении простейших слоек, получаемых нанесением светочувствительных компонентов на бумагу без использования каких-либо добавок и вяжущего.

В задачу части исследования, непосредственно связанной с практическим аспектом, входила разработка методики приготовления и обработки фотослоев на основе различных серебряных солей, позволяющей получить наиболее благоприятные фотографические свойства слоек, и выяснение влияния природы аниона на эти свойства в условиях физического проявления скрытого изображения неблагородным металлом или, для сравнения, серебром. Представляло интерес также изучение возможности получения в серебросодержащих слоях проявляемого скрытого изображения при экспонировании не только ультрафиолетовым и видимым светом, но и при действии нагревания или инфракрасного излучения.

Полученные в процессе исследования данные о зависимости каталитической активности серебряных центров скрытого изображения от условий их происхождения, обработки и проявления требовали объяснения, тем более, что дальнейшие поиски путей повышения светочувствительности серебросодержащих слоек могут быть гораздо более целеустремленными и эффективными при наличии информации об особенностях фотолиза использовавшихся в фотопроцессе солей серебра и данных о механизме их проявления. Поэтому, наряду с исследованием фотографических свойств серебросодержащих слоек, были предприняты попытки изучить особенности формирования и роста частиц серебра при фотолизе и термолизе серебряных солей, являющихся светочувствительной основой фотослоев, а также выяснить закономерности осаждения меди и, для сравнения, серебра из проявляющих растворов на серебряных центрах скрытого изображения или частицах, моделирующих эти центры.

Основной экспериментальной методикой мы выбрали электронную микроскопию, так как эта методика позволяет получить наиболее объективную информацию об особенностях каталитически активных центров или, наоборот, о частицах серебра, не проявляющих каталитической активности, и связать закономерности разло-



жения солей серебра при облучении и прогреве с закономерностями проявления.

Физическое проявление медью и серебром скрытого серебряного изображения в фотослоях, содержащих малые количества различных солей серебра.

Фотослои готовились путем пропитывания бумаги в равновалентных растворах солей серебра:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ . Концентрация растворов солей серебра во всех случаях составляла  $10^{-2}\text{N}$ , так как специально проведенное спектрофотометрическое определение серебра показало, что такая концентрация соответствует минимальному содержанию серебра ( $\sim 10^{-6}\text{г/см}^2$ ) в фотослоях, при котором удается получать хорошо проявляемые изображения. Фотослои экспонировались ультрафиолетовым или, для сравнения, видимым светом во влажном состоянии, так как высушивание слоев приводило к снижению их фотографической чувствительности на порядок. Для получения безвуальных изображений все слои после экспонирования промывались I мин в 6%-ном растворе аммиака, а затем 3 мин в проточной воде. Составы наиболее эффективных и устойчивых проявляющих растворов были разработаны в случае медных проявителей и подобраны из литературы для серебряного проявителя ранее, и мы воспользовались готовыми рецептами:

- I.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 35г/л, К-На-виннокалий - 170г/л, NaOH - 50г/л, формальдегид (37%-ный) - 200мл/л;
- II.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 30г/л, Na-лимоннокислый - 180г/л, NaOH - 50г/л, формальдегид (37%-ный) - 200мл/л;
- III.  $\text{AgNO}_3$  (0,017M) - 5мл, лимонная кислота (0,0016M) - 8мл и метал (0,008M) - 12мл.

Медный проявитель II более активен, чем проявитель I, что выражается в увеличении светочувствительности слоев и в скорости проявления. Так, для слоя на основе аммиачного раствора оксалата серебра минимальную экспозицию можно уменьшить на порядок при использовании проявителя II. Попытки проявить фотослоя, содержащие галогидное серебро, другими благородными металлами, например, никелем, пока не увенчались успехом.

На основании данных по коэффициентам отражения, измеренным на фотометре ФМЛ-56M, рассчитывались оптические плотности и строились характеристические кривые по шкале времени. При анализе

характеристических кривых мы оценивали лишь относительные светочувствительности  $S$  исследованных слоев. При этом  $S$  рассчитывали либо по формуле  $S_{\text{отн.}} = \frac{100}{H \cdot 0,5N}$ , в которой величина  $H \cdot 0,5N$  соответствует средней точке полезного интервала экспозиций, либо по формуле  $S_D = \frac{100}{H}$ , где  $H$  - время экспозиции, соответствующее определенной оптической плотности  $D$ . Минимальная энергия света с длиной волны 365 нм, обеспечивающая получение проявляемого изображения, колебалась в пределах  $10^{-1} - 10^{-5}$  дж/см<sup>2</sup> в зависимости от природы серебряных центров проявления, а также способа обработки центров скрытого изображения.

Исследование физического проявления медью скрытого изображения в фотослоях, содержащих малые количества различных солей серебра ( $AgCl, AgBr, Ag_2C_2O_4, Ag_2SO_4$ ) показало, что они ни по светочувствительности, ни по достигаемым предельным плотностям проявленных изображений не уступают ранее изученным серебросодержащим слоям на основе нитрата серебра. Сравнивая свойства использованных медного и серебряного проявителей, следует отметить, что фотографическая чувствительность при замене серебра на медь несколько уменьшается, но это уменьшение не превышает 4-5 раз, а в некоторых случаях, особенно при больших временах проявления, его и вовсе не наблюдается. Замена серебра на медь оправдывает себя не только с точки зрения экономичности при условии незначительного снижения светочувствительности слоев, но и тем, что для всех исследованных солей серебра она увеличивает контрастность слоев и повышает достигаемые при заданном времени проявления оптические плотности. Медный проявитель позволяет получать на бумажных фотослоях предельные оптические плотности ~1,2, а использовавшийся серебряный - не более 0,7. Контрастность слоев при медном проявлении может достигать больших величин - до 3-5, а при серебряном - не превышает 0,7-1. Получаемые серебряные изображения имеют коричневато-серый оттенок, в то время, как медные изображения черного цвета. Для изученных серебросодержащих слоев, независимо от способа получения и природы аниона, наблюдается общая тенденция повышения светочувствительности, коэффициентов контрастности и максимальных оптических плотностей при увеличении времени проявления. Это повышение происходит особенно быстро при малых максимальных для заданного времени проявления оптических плотностях (например,  $S$  возрастает на порядок при увеличении  $D$  от 0,5 до 1) и почти прекращается при достижении оптических плотностей около 1.

Влияние условий приготовления серебросодержащих слоев на их фотографические характеристики. В связи с нерастворимостью большинства солей серебра в воде, в работе испытывались несколько способов нанесения соли серебра на подложку без изменения концентрации серебра как в пропитывающем растворе, так и в самом фотослое. Для получения растворов солей серебра требующей концентрации был испытан ряд комплексообразователей:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ . Оказалось, что все комплексообразователи снижают светочувствительность слоев, а в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KBr}$  фотолитическое серебро вообще не обладает каталитической активностью в проявлении. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что использование для получения фотослоя аммиака приблизительно на порядок снижает светочувствительность при проявлении как серебряными, так и медными проявителями. Кроме того, при таком способе получения фотослоев замедляется осаждение меди из проявляющего раствора, что иллюстрируется меньшими оптическими плотностями, достигаемыми при заданном времени проявления аммиачных фотослоев по сравнению со слоями на основе водных растворов. Другие комплексообразователи в еще большей мере снижают фотографическую чувствительность слоев и достигаемые оптические плотности. Слои, приготовленные с использованием комплексообразователей, склонны к соляризации. Способность к соляризации возрастает с увеличением количества комплексообразователя.

Фотослои готовились также путем последовательной пропитки подложки в водных растворах сульфата серебра и бариевых солей, содержащих требуемый анион ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). В этом случае на подложке образовывалась соль серебра, а присутствие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  обеспечивало связывание всех посторонних ионов в фотослоев в нерастворимый сульфат бария. Необходимость такого связывания показало исследование фотослоев, приготовленных последовательной пропиткой бумаги в растворах сульфата серебра или нитрата и солей щелочных металлов, содержащих требуемый анион. В этом случае слои обладали такими же свойствами, как и полученные пропиткой в водных растворах  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Сопоставление свойств слоев, полученных из аммиачных растворов солей серебра или пропиткой в растворах  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaX}_n$  показало, что второй способ позволяет существенно повысить фотографическую чувствительность по сравнению со слоями, содержащими



ми комплексообразователь, и получить значения  $S$ , близкие к чувствительности слоев на основе водных растворов  $\text{AgNO}_3$ . Однако следует отметить, что проявление слоев в присутствии сульфата бария несколько замедляется по сравнению со слоями, приготовленными из водных растворов. Этот недостаток компенсируется тем, что увеличение продолжительности проявления приводит к быстрому росту как светочувствительности, так и достигаемых оптических плотностей. Так, пороговая чувствительность слоя, содержащего оксалат серебра, полученного последовательной пропиткой, при 15 мин проявления приблизительно на порядок превышает  $S$  слоя на основе водного раствора нитрата серебра.

Влияние природы аниона соли серебра на фотографические свойства серебросодержащих слоев. Наиболее целесообразным представлялось провести сопоставление свойств фотослоев, содержащих различные соли серебра, приготовленных либо из аммиачных растворов, либо последовательной пропиткой подложки в растворах сульфата серебра и бариевых солей. На рис. I представлены характерные кривые проявления в течение 5 мин в медном проявителе слоев, приготовленных из аммиачных растворов  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,

$\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ . Из сопоставления характеристических кривых следует, что  $S_{\text{отн}}$  и светочувствительности при  $D \geq 0,5$  для всех слоев имеют весьма близкие значения, за исключением иодидосеребряных плохо проявляющихся фотослоев. Разница в пороговых чувствительностях (при  $D=0,1$ ) больше, и при малых временах проявления  $S_{0,1}$  уменьшается по ряду  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$  в 6–10 раз. Различия между слоями, содержащими разные соли

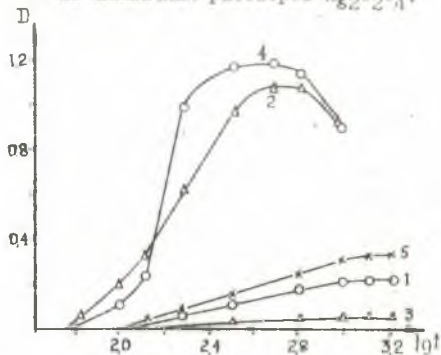


Рис. I. Характеристические кривые проявления в медном проявителе I в течение 5 мин фотослоев на основе аммиачных растворов: 1 –  $\text{AgCl}$ , 2 –  $\text{AgBr}$ , 3 –  $\text{AgI}$ , 4 –  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 5 –  $\text{AgNO}_3$ .

серебра, в еще большей мере проявляются в скорости осаждения металла из проявляющего раствора. Это выражается на характеристических кривых в различии максимальных оптических плотностей при одинаковых временах проявления. Скорость проявления убывает по ряду  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{AgBr}, \text{AgNO}_3, \text{AgCl}$ . Аналогичны закономерности изменения фотографических свойств слоев, приготовленных из растворов  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaX}_n$ , а также их водных растворов  $\text{AgNO}_3, \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Отличаются слои, содержащие различные соли серебра, также по устойчивости скрытого и проявленного изображения. Так, в оксалатносеребряном слое скрытое изображение сохраняет свою активность в течение нескольких дней, в то время, как в бромосеребряном — в течение нескольких часов. Изображения, получаемые при осаждении меди и серебра, обычно устойчивы по крайней мере несколько лет. Исключения составляют медные изображения, получаемые в слоях на основе  $\text{AgBr}$ , начинающие желтеть на 3-ий — 4-ий день.

Серебросодержащие слои склонны к соляризации, особенно отчетливо заметной при небольших временах проявления, когда достигаемые оптические плотности изображений уже достаточно велики (в случае  $\text{AgBr}$  и  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , рис. 1). Наблюдаемое явление соляризации оказалось возможным использовать для получения позитивных изображений. В этом случае промывка фотослов после экспонирования не требуется, и неосвещенные участки фотослова проявляются за счет восстановления соли серебра в проявляющем растворе и последующего осаждения меди на образовавшихся серебряных центрах.

Влияние обработки фотослова после экспонирования на его светочувствительность. В связи с малой чувствительностью серебросодержащих фотослов были предприняты попытки выяснить возможность повышения каталитической активности серебряных центров в осаждении на них меди из растворов проявителей. Один из испытывавшихся способов активирования центров скрытого изображения заключался в промывании экспонированных слоев восстановителем, способным вызвать восстановление нефотолизированной соли серебра и тем самым увеличить размеры центров. Чтобы уменьшить до минимума вуаль, предварительно слои промывались растворителем ионов серебра. Используя в качестве усилителя раствор гипофосфита натрия, мы смогли увеличить  $S_{\text{отн}}$  слоев на основе  $\text{AgNO}_3$  до

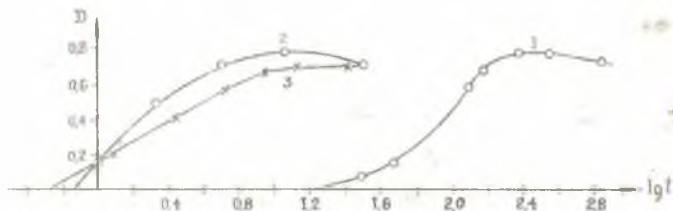


Рис.2 Характеристические кривые проявления в медном проявителе I в течение 5 мин фотослоев на основе водных растворов  $\text{AgNO}_3$ : I – необработанный слой, 2 – с палладированным скрытым изображением, 3 – со скрытым изображением, усиленным в восстановителе.

50 раз (рис.2). Следует отметить, что, по-видимому, этими результатами не исчерпываются возможности увеличения фотографической чувствительности путем обработки восстановителями. Другим эффективным средством повышения фотографической чувствительности серебросодержащих слоев оказалась их обработка после экспонирования в растворе соли палладия. Такая обработка при использовании хлористого палладия позволила повысить фотографическую чувствительность слоев, содержащих  $\text{AgNO}_3$ , до 40 раз. Очевидно, повышение каталитической активности центров скрытого изображения связано с полным или частичным превращением серебряных центров в палладиевые. Попытка увеличить фотографическую чувствительность слоев за счет превращения серебряных частиц в частицы сульфида не увенчалась успехом. После обработки раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  серебряных центров скрытого изображения (при этом идет реакция  $4\text{Ag} + 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{NaOH}$ ) фотографическая чувствительность не увеличилась, а наоборот, уменьшилась, что свидетельствует о малой каталитической активности центров сульфида серебра в реакциях физического проявления.

Физическое проявление медью скрытого изображения, создаваемого в серебросодержащих слоях при прогреве или облучении инфракрасным светом. Проведенное исследование показало, что при прогреве или облучении инфракрасным светом серебросодержащих термочувствительных слоев на основе аммиачных растворов оксалата, тартрата, формиата, цитрата и других легко разлагающихся при нагревании солей серебра образуется скрытое изображение, обладающее каталитической активностью в осаждении серебра и меди

из проявляющих растворов. Это явление было положено в основу способа получения изображений на термочувствительных слоях с малым количеством ( $\sim 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>) серебра с применением бесосеребряного проявления. Результаты исследования фотографических свойств термочувствительных слоев, содержащих оксиды серебра, показали, что в свойствах частиц скрытого изображения, возникающих в серебросодержащих слоях под действием ультрафиолетового, видимого, инфракрасного света и прогрева имеется много общего. К таким общим чертам относится способность образовывать проявленные мады изображения с большей оптической плотностью (более 1), чем в случае осаждения серебра, увеличение относительных чувствительностей и оптических плотностей с ростом времени проявления, явление понижения каталитической активности серебряных частиц в проявлении, наблюдаемое при высоких температурах прогрева, сходное с соляризацией слоев при длительном экспонировании ультрафиолетовым светом.

Кратковременное облучение термочувствительных слоев ультрафиолетовым светом перед прогревом или облучением инфракрасным светом не вызывает сколько-нибудь значительного увеличения фотографической чувствительности слоев и роста достигаемых при заданном времени проявления оптических плотностей. Если такой эффект и наблюдается, то лишь в очень незначительной степени и только для малых времен облучения, когда скрытое изображение, создаваемое при предварительном экспонировании слоев, само по себе обладает очень малой каталитической активностью в проявлении.

Электронномикроскопическое исследование фотолитического и термолитического разложения солей серебра.

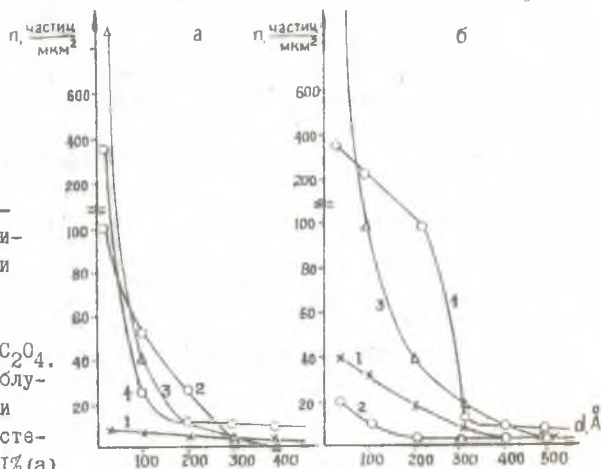
При изучении фотографического процесса, основанного на бесосеребряном проявлении серебросодержащих фотослоев, возникла необходимость глубже разобраться в закономерностях разложения различных солей серебра под действием света и при прогреве. В связи с поисками повышения фотографической чувствительности представляло интерес выявить влияние на закономерности образования серебряных центров различных факторов: природы аниона соли серебра, способа получения соли, наличия влаги при облучении, присутствия кислорода при прогреве, действия предварительного облучения на термолиз оксалата серебра, температуры прогрева  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .



Электронномикроскопическое исследование фотолиза микро- и монокристаллов ряда солей серебра ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) проводилось на приборах ЭМ-7 и УЭМБ-100К с разрешением 25 и 15Å соответственно. Образцы препарировались методом угольных реплик с извлечением частиц серебра – продукта разложения соли (кристаллы серебряной соли, вкрапленные в пленку, растворялись в 25%-ном растворе аммиака). Для изучения количественных закономерностей изменения числа частиц и их размеров в зависимости от способа и степени разложения кристаллов солей серебра строились кривые распределения частиц по размерам. Весьма интересными оказались также кривые зависимости суммарной площади проекций частиц в классе от среднего диаметра класса. Максимумы на таких кривых указывают на размеры частиц серебра  $R$ , занимающих большую часть поверхности кристаллов и содержащих основную массу продукта разложения соли, а суммарные площади под этими кривыми  $S$  характеризуют общую величину поверхности кристаллов (по отношению к единице площади в  $1\text{мкм}^2$ ), покрытой серебром. Образцы, как и в случае фотослоев, облучались ультрафиолетовым светом. Мощность падающего на поверхность образца излучения при  $\lambda = 365\text{нм}$  составляла  $5 \cdot 10^{-3} \text{дж/см}^2 \cdot \text{сек}$ .

На рис.3 приведены некоторые из полученных кривых распределения частиц серебра по размерам для фотолиза кристаллов  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Рис.3. Кривые распределения частиц серебра, полученных при фотолизе на воздухе или термолизе в вакууме при  $150^\circ\text{C}$  солей серебра: 1– $\text{AgCl}$ , 2– $\text{AgBr}$ , 3, 4– $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Кр. 1–3 – время облучения 10сек (а) и 10мин (б), кр. 4 – степень термолиза 1% (а) и 8% (б).



Общую картину формирования серебряных частиц при фотоллизе  $\text{AgCl}$  можно представить следующим образом: уже в первые секунды облучения в относительно небольшом числе мест происходит формирование сравнительно крупных серебряных зародышей ( $15-20$  частиц/ $\text{мкм}^2$  с размерами от  $20$  до  $600\text{Å}$ ). Увеличение времени экспозиции кристаллов  $\text{AgCl}$  вплоть до  $10$  мин приводит к быстрому росту концентрации частиц серебра за счет возникновения новых зародышей, которые появляются преимущественно вблизи сформировавшихся ранее. Одновременно происходит рост размеров серебряных частиц (табл. I). При дальнейшем облучении более  $10$  мин число серебряных частиц на единице площади поверхности уменьшается, а размеры их медленно растут, но и случаи самых крупных не превышают  $0,35\text{мкм}$ .

В отличие от хлорида серебра при фотоллизе бромида уже первые секунды облучения приводят к возникновению гораздо более мелких частиц с размерами до  $250\text{Å}$ , концентрация которых на порядок больше. При дальнейшем облучении концентрация частиц серебра быстро сокращается, а размеры растут. Как и в случае  $\text{AgCl}$ , на поверхности кристаллов  $\text{AgBr}$  серебряные частицы встречаются в основном группами, рост частиц происходит до определенных размеров, в среднем, меньших, чем у хлорида, и также не превышающих  $0,35\text{мкм}$  в случае самых крупных частиц. Общее количество фотолитического серебра на поверхности микрокристаллов бромида, судя по суммарным площадям проекций (табл. I), на любых стадиях фотоллиза меньше, чем у хлорида. Фотоллиз модалда серебра протекает чрезвычайно медленно и даже при больших временах облучения (около  $1$  часа) напоминает лишь первую минуту фотоллиза  $\text{AgCl}$ : имеются очень редкие небольшие частицы серебра. Очевидно, в случае  $\text{AgI}$  затруднено как возникновение новых центров серебра, так и их рост, наиболее вероятной причиной чего может, на наш взгляд, являться легко протекающее взаимодействие мелких серебряных центров с выделяющимся иодом и весьма сильное ингибирование иодом более крупных серебряных частиц, если они и возникли.

Наиболее важная черта, характеризующая фотоллиз оксалата серебра - наличие высоких концентраций мелких частиц на поверхности кристаллов, которая на любых стадиях фотоллиза в  $10-100$  раз больше, чем у  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  (рис. 3, табл. I). Сопоставление размеров  $R$  частиц серебра, содержащих наибольшую массу

Табл. 1. Таблица иллюстрирует размеры фотолитических частиц серебра (R, A), их общую концентрацию (N частиц/мм<sup>2</sup>) и площадь поверхности кристаллов соли серебра, покрытой серебром (S<sub>Ag</sub>)<sup>\*</sup>

Время облучения	10сек			60сек			5мин			20мин		
	R	S $\cdot 10^4$	N	R	S $\cdot 10^4$	N	R	S $\cdot 10^4$	N	R	S $\cdot 10^4$	N
Образец												
AgCl на воздухе	400-500 900-1000	150	20	400-500 900-1000	500	30	900-1000	1200	55	2000-3000	2500	30
AgBr на воздухе	100-200	150	200	200	200	100	800	250	70	600-1200	500	20
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> на вод.	< 35	60	1850	70-200	600	400	100-200	800	1850	300-500	1450	600
AgCl высушенный	600-700	250	15	600-900	950	25	1600-700	1400	40	2000-3000	2600	15
AgBr высушенный	400-500	200	15	600-1000	350	20	900-1000	1800	30	900-1000	2500	20
AgCl в воде	400-500	800	70	700-1000	2600	100	300-500	2700	120	2000-3000	3600	40
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в воде	100-200	280	120	500-800	2000	150	400-700	3000	350	300-600	3400	500

Табл. 2. Таблица иллюстрирует размеры и концентрацию частиц термолитического серебра, а также площадь поверхности монокристаллов Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, покрытой серебром.<sup>\*</sup>

Степень разлож.	1%			3-4%			8-10%			20-20%		
	R	S $\cdot 10^4$	N	R	S $\cdot 10^4$	N	R	S $\cdot 10^4$	N	R	S $\cdot 10^4$	N
Условия разлож.												
120°C, вакуум	70-100	100	70	100-200	350	350	200-500	1200	12000	400-700	1400	100
120°C, воздух	70-200	250	70	100-300	950	900	100-400	1200	1900	200-400	1400	500
135°C, вакуум	200-300	120	750	800-900	1000	850	500-900	1700	600	800-1000	3000	500
135°C, воздух	70-100 300-400	340	750	300-470	1000	800	600-800	3000	450	600-800	4000	450
150°C, вакуум	35-70 300-400	500	400	-	-	-	100-200 900-1500	1700	650	200-400 1500-2000	1700	500
150°C, воздух	100-200	1200	900	200-300	1600	500	200-300	1800	800	900-1000	3700	200

<sup>\*</sup>Ошибка опыта не превышает 10% от измеренной величины.

металла при заданных степенях разложения, указывает на существенно большие размеры частиц у AgCl и даже у AgBr, чем у Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Соотношение между размерами и концентрацией частиц фотолитического серебра таково, что по количеству фотолитического серебра (судя по сумме площадей проекций частиц S на поверхности кристаллов соли, табл. 1) Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> занимает промежуточное положение между AgCl и AgBr. Для фотолиза оксалата серебра мало характерно образование новых серебряных частиц вблизи ранее сформировавшихся. Фотолитическое серебро четко декорирует поверхностный рельеф микро- и монокристаллов Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Наиболее крупные частицы серебра у оксалата не превышают 0,08-0,10 мкм.

Проведенное электронномикроскопическое исследование показало, что отсутствие следовых количеств влаги при фотолизе тщательно высушенных галогенидов серебра особенно сильно сказывается в случае AgBr и приводит к ускорению разложения в первые минуты облучения, сопровождаемому резким укрупнением частиц серебра и сокращением их количества (табл. 1). Подобное явление почти не характерно для оксалата серебра. Возможно, отрицательное влияние влаги связано с тем, что адсорбируемая на фотолитических частицах вода способствует окислению серебра (например, выделяющимся галогеном) и затрудняет рост частиц. Наличие при фотолизе достаточно больших количеств влаги, наоборот, сильно ускоряет фотолиз галогенидов и оксалата серебра и делает его более глубоким, протекающим вплоть до полного разрушения кристаллов соли. Частицы серебра при этом имеют гораздо большие размеры (табл. 1), чем в случае фотолиза на воздухе. Очевидно, это явление связано с участием подвижных ионов серебра из раствора в росте серебряных частиц, роль которых в присутствии достаточно больших количеств воды определяет закономерности роста частиц металла. Ускорение фотолиза солей серебра в воде проливает свет на природу наблюдавшегося нами повышения светочувствительности влажных фотослоев по сравнению с сухими.

Термолиз образцов оксалата серебра осуществлялся в вакууме и на воздухе в интервале температур 120-150°C. Сравнение электронномикроскопических картин фотолиза и термолиза Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> показывает, что для обоих видов разложения соли свойственны общие черты: возникновение уже на первых стадиях разложения

весьма больших концентраций мелких  $\sim 20-70\text{Å}$  частиц серебра, которые сохраняются вплоть до глубоких стадий разложения и составляют подавляющее большинство от общего количества частиц. Эти частицы декорируют тонкий микрорельеф поверхности. Другая общая черта — это возникновение на определенной стадии разложения более крупных частиц, размеры и количество которых возрастают по мере реакции. Однако конечные размеры не превышают некоторой определенной величины  $\sim 0,08-0,10\text{мкм}$  при фотоллизе и  $0,20-0,40\text{мкм}$  при термолизе, увеличиваясь с ростом температуры разложения. Общим является также постепенное сокращение числа частиц после достижения определенной стадии разложения (при термолизе оно гораздо более ярко выражено).

Основной отличительной чертой термолиза оксалата серебра является то, что частицы при фотоллизе в основном более мелкие, чем при термолизе, а их концентрация значительно больше. Это отличие в большей мере выражено для термолиза при высоких температурах ( $150^\circ\text{C}$ ), чем при низких ( $120^\circ\text{C}$ ). Кроме того, для фотоллиза, в отличие от термолиза, не характерно наличие агрегатов частиц серебра, в то время, как при термолизе на поверхности и особенно отчетливо — внутри кристаллов возникновение новых крупных частиц серебра происходит вблизи ранее сформированных.

Способ получения кристаллов  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  влияет на концентрацию и размеры частиц как фотолитического, так и термолитического серебра. Последние могут различаться даже на разных участках поверхности одного и того же кристалла. Однако общие закономерности формирования и роста частиц серебра одинаковы для всех изучавшихся образцов оксалата серебра.

Наблюдаемые различия кинетических кривых и картин термолиза  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при различных температурах свидетельствуют о том, что при более низких температурах затруднено как образование зародышей, так и их рост, что доказывается гораздо меньшим количеством крупных серебряных частиц при  $120^\circ\text{C}$ , чем при более высокой температуре (табл.2), и наличием у них в большинстве случаев кристаллической огранки.

Сравнивая термолиз  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  на воздухе и в вакууме, следует отметить, что основное отличие в электронномикроскопических картинах разложения состоит в более ярко выраженной коалесценции частиц серебра на воздухе, с одной стороны, и в большей концентрации серебряных центров, возникающих в начале



термолиза на воздухе, по сравнению с вакуумом, с другой стороны. Исходя из электронномикроскопических наблюдений и полученных из анализа кинетических кривых термолиза данных об увеличении индукционного периода и уменьшении скорости разложения  $Ag_2C_2O_4$  на воздухе, следует, что кислород, с одной стороны, препятствует возникновению серебряных зародышей (возможно, вследствие адсорбции кислорода на электронных ловушках), а, с другой стороны, замедляет слипание мелких частиц в более крупные. Последний фактор приводит к замедлению роста частиц термолитического серебра, хотя коалесценция частиц и оказывается в конечном счете достаточно ярко выраженной в условиях гораздо более длительного, чем в вакууме, прогрева оксалата серебра на воздухе.

Наблюдаемое нами общее для разложения солей серебра явление сокращения концентрации частиц фотолитического или термолитического серебра, наряду с ростом их размеров, позволяет отметить, что важную роль в формировании серебряных частиц играет не только рост частиц за счет притока междоузельных ионов и соседних ионов решетки, но также и "поедание" более мелких частиц растущими крупными. Это явление хорошо согласуется с ярко выраженной подвижностью частиц термолитического, фотолитического и нанчленного серебра на поверхности кристаллов солей серебра при их прогреве.

Проведенное исследование показало, что предварительное облучение оксалата серебра вызывает быстрое разложение поверхностного слоя кристаллов при прогреве, сопровождаемое, с одной стороны, коалесценцией фотолитического серебра при прогреве, а, с другой стороны, возникновением высоких концентраций частиц серебра, не свойственных в отдельности ни для фотоллиза, ни для термолиза. Ускоренное формирование и рост частиц серебра свидетельствуют об активизации поверхности кристаллов  $Ag_2C_2O_4$  при их предварительном облучении.

Наблюдаемое дорастание серебряных частиц до вполне определенных размеров в зависимости от природы соли серебра и температуры ее разложения может, по-видимому, быть следствием потери контакта растущей частицы серебра с поверхностью соли либо за счет протекающих в частице кристаллизационных процессов, либо за счет образования нарушающей контакт прослойки газообразного продукта разложения соли, либо за счет

ингибирования частиц серебра выделяющимся галогеном или углекислым газом.

Электронномикроскопическое исследование физического проявления медным и серебряным проявителями частиц серебра, полученных различными способами.

Необходимость получения информации о каталитических свойствах серебряных частиц, выполняющих функции скрытого изображения в физическом бессеребряном проявлении, поставила задачу провести исследование закономерностей осаждения меди, а для сравнения, и серебра из проявляющих растворов на серебряных центрах. Объектом исследования являлись либо частицы скрытого изображения, образованные при экспонировании серебросодержащих фотослоев на целлофановых подложках (именно эти слои оказались возможным спренарировать для электронномикроскопического исследования), либо частицы, сформировавшиеся в процессе облучения или прогрева кристаллов солей серебра, либо частицы напыленного в вакууме серебра. Для получения наиболее полной информации также строились кривые распределения по размерам частиц как скрытого, так и проявленного изображения (например, рис.4). Из анализа этих кривых определялись размеры частиц, обладающих каталитической активностью в проявлении.

Проведенное исследование показало, что осаждение серебра и меди из проявляющих растворов на серебряных частицах, полученных в разных условиях, подчиняется общим закономерностям, которые можно резюмировать следующим образом.

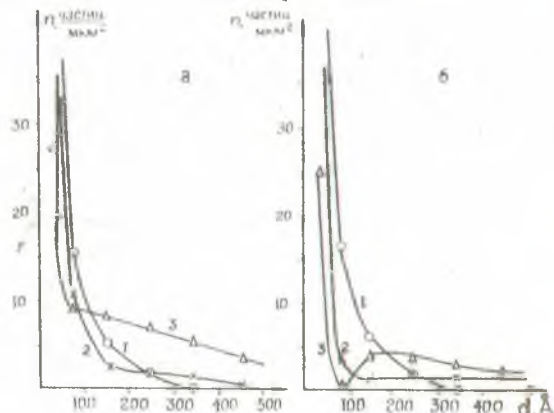


Рис.4. Кривые распределения частиц по размерам при проявлении медью (а) и серебром (б) серебряных центров, образовавшихся при облучении  $Ag_2C_2O_4$  в течение Юсек: 1 - непроявленный образец, 2 и 3 - I и Юмин проявления.

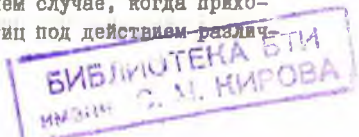
1. Каталитической активностью в осаждении серебра и меди из проявляющих растворов в изученных условиях обладают серебряные частицы вполне определенных размеров. Нижний предел этих размеров составляет 35-60Å при осаждении серебра и 50-70Å при осаждении меди. По мере роста размеров центров проявления их каталитическая активность увеличивается и проходит через максимум при размерах 50-200Å в случае осаждения серебра и 70-300Å при проявлении медью. Верхний предел размеров каталитически активных частиц при однованновом проявлении (10мин серебром и 15мин медью) не превышает 500-700Å. При изучении фотослов на целлофане указанные пределы удалось установить лишь весьма приблизительно, однако и в этом случае определено, что каталитически активны частицы с размерами 200-800Å. Вне указанных размеров наличие каталитической активности в проявлении у серебряных частиц не наблюдается.

2. Конкретные пределы размеров частиц, на которых происходит осаждение серебра и меди из проявляющих растворов, зависят как от состава проявителя, так и от природы серебряных центров проявления. Размер частиц не является единственным определяющим критерием наличия или отсутствия у частиц каталитической активности.

3. Частицы с размерами менее критических обычно растворяются в проявителе, причем скорость этого растворения зависит как от состава проявителя, так и от происхождения серебряных частиц.

4. Для частиц серебра, формирующихся в процессе осаждения серебра из проявляющего раствора, обычно свойственна определенная огранка, а в некоторых случаях удается установить их кристаллическую структуру, в то время, как частицы меди не имеют определенной огранки и методом электронографии не удается установить присутствия кристаллической фазы меди.

Обычно отсутствие активности у мелких серебряных частиц объясняется более отрицательным потенциалом этих частиц по сравнению с более крупными, вследствие чего они могут окисляться окисленной формой проявляющего вещества. В принципе такое объяснение приложимо и к нашим наблюдениям, касающимся процесса проявления серебряным и медным проявителями, несмотря на необратимость реакции в последнем случае, когда приходится учитывать окисление мелких частиц под действием различ-



ных продуктов окисления формальдегида (в том числе и промежуточных), а также кислородом. Однако в исследуемых нами процессах необходимо учитывать некоторые особенности и сделать оговорки. Так, нельзя пренебрегать кинетикой рассматриваемых реакций, и результаты исследования наглядно показывают, что быстрое окисление мелких серебряных частиц вовсе не обязательно, а скорость растворения зависит от условий их образования. Кроме того, при рассмотрении термодинамических потенциалов систем серебряные частицы—проявляющее вещество необходимо учитывать всю совокупность факторов, определяющих потенциалы. К этим факторам может относиться адсорбция или химическое взаимодействие мелких серебряных частиц с продуктами разложения соли серебра или окружающей средой, в частности, кислородом воздуха, состояние кристаллической решетки частиц серебра, возможность протекания побочных реакций с отдельными компонентами проявляющих веществ, необратимость превращения восстанавливающего вещества проявителя и другие.

Особенно интересным из перечисленных факторов является влияние на каталитическую активность адсорбции или химического взаимодействия серебряных частиц с продуктами разложения серебряных солей или компонентами окружающей среды. Учет этого фактора может объяснить многие наблюдаемые явления: неравномерное осаждение металла на центрах проявления, приводящее к образованию коротких отростков у частиц при проявлении медью или многочисленных выступов, придающих частицам форму звездочек при осаждении серебра; увеличение критических размеров проявляемых серебряных частиц, когда последние образуются при разложении  $AgI$  по сравнению с частицами, формирующимися при разложении  $Ag_2C_2O_4$  или напылении серебра; потерю каталитической активности серебряными частицами, образующимися в  $AgI$  при достаточно длительном облучении, что в большей мере сказывается на бромиде, чем на хлориде серебра; весьма малую активность частиц, образующихся при фотолизе  $AgI$ ; уменьшения каталитической активности у частиц при термолизе  $Ag_2C_2O_4$  на воздухе; большую каталитическую активность частиц, полученных напылением в вакууме.

Экспериментальные факты убедительно свидетельствуют о том, что малкие частицы серебра, в силу своей большой реакционной способности, склонны вступать во взаимодействие с внешней сре-



дой (газообразными продуктами разложения серебряной соли, компонентами воздуха), что приводит к значительному снижению или полной потере их каталитической активности в физическом проявлении. По-видимому, указанные процессом окисления особенно сильно должны сказываться в случае осаждения меди.

Весьма важным фактором, определяющим каталитическую активность серебряных частиц, может являться также степень упорядоченности их кристаллической решетки. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие наблюдавшиеся нами факты. Частицы серебра, полученные при прогреве  $Ag_2C_2O_4$  на воздухе, теряют свою каталитическую активность раньше, чем образованные в вакууме, что может быть связано с их большей закристаллизованностью в условиях более длительного прогрева по сравнению с разложением в вакууме. Как показало специально проведенное исследование, частицы серебра, полученные распылением в вакууме на нагретую подложку, обладают отчетливо выраженной кристаллической структурой, имеют размеры 300-1500 Å и не способны к иницированию проявления. Крупные частицы фотолитического и термолитического серебра (свыше 0,08-0,10 мкм) обычно имеют кристаллическую огранку, и на них не происходит осаждения металла из раствора проявителя. Очевидно, влиянием степени упорядоченности кристаллической решетки на каталитическую активность частиц можно объяснить постепенную потерю активности при увеличении размеров частиц серебра. Действительно, по мере роста серебряных частиц в процессе разложения соли серебра или испарения серебра в вакууме их кристаллическая решетка постепенно упорядочивается, о чем свидетельствует, например, проведенное в настоящей работе электронографическое исследование. Это приводит к постепенному исчезновению каталитически активных аморфных участков на поверхности частиц, а, следовательно, и снижению активности в целом.

#### Заключение

Проведенное в настоящей работе исследование закономерностей формирования и роста серебряных частиц при разложении солей серебра, а также осаждения на этих частицах серебра и меди из проявляющих растворов позволило выяснить некоторые особенности фотографического процесса с бессеребряным проявлением серебросодержащих фотослов. Результаты ис-

следования показали, что малая фотографическая чувствительность слоев прежде всего связана с отсутствием каталитической активности у мелких серебряных частиц и их растворением в процессе проявления. Однако размер частиц не является единственным фактором, определяющим наличие у частиц каталитической активности. Способность частиц к проявлению существенным образом зависит от условий возникновения, роста и хранения серебряных центров. Эти условия определяют различия в кинетике взаимодействия частиц серебра с проявителем (скорость растворения самых мелких частиц и скорость проявления более крупных). Пассивация поверхности многих серебряных частиц, способных, в силу достаточно больших размеров, к проявлению, является, таким образом, второй важнейшей причиной малой фотографической чувствительности серебряносодержащих слоев.

Проведенное электронномикроскопическое исследование позволило высказать предположение, что наблюдаемый эффект обращения связан с отсутствием каталитической активности у наиболее крупных серебряных частиц, либо вследствие ингибирования их поверхности, либо в силу отсутствия на поверхности каталитически активных аморфных участков. Этот же эффект образования отдельных крупных частиц серебра, возникающих на некоторых участках фотослоя уже при небольших экспозициях, может приводить к значительным потерям серебра, идущего на строительство каталитически активных частиц. Такая неравномерность в формировании серебряных частиц при облучении фотослоев может приводить также к снижению фотографической чувствительности слоя в целом.

Все эти факты указывают на целесообразность поисков мер борьбы с пассивацией серебряных центров в слоях, растворением центров в процессе проявления и неравномерностью их формирования и роста. Очевидно, фотографическую чувствительность слоев в бессеребряном проявлении можно существенно повысить, осуществляя все стадии фотографического процесса в инертной атмосфере, используя защитную среду (например, вязущее) для приготовления фотослоев, либо активируя серебряные центры другими более благородными металлами.

Результаты электронномикроскопического исследования позволили пролить свет на причину более высокой фотографической чувствительности влажных слоев по сравнению с сухими, по-

казав, что наличие влаги приводит к значительному ускорению фотоллиза солей серебра.

Проведенное электронномикроскопическое исследование закономерностей формирования и роста серебряных частиц при облучении и прогреве солей серебра позволило получить новые результаты, имеющие самостоятельное значение для понимания механизма разложения твердых тел.

### Выводы

1. В работе исследованы особенности фотографического процесса, основанного на бео-серебряном физическом проявлении скрытого изображения, создаваемого при экспонировании бумажных фотослоев, содержащих малые количества серебра ( $\sim 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>) в виде различных солей серебра: оксалата, галогенидов, сульфата и для сравнения - ранее изученного нитрата серебра. Установлено, что природа аниона серебряной соли (за исключением  $J^-$ ) в незначительной степени оказывает влияние на светочувствительность серебросодержащих слоев, но существенно влияет на скорость проявления, уменьшающуюся по ряду  $Ag_2C_2O_4$ ,  $AgBr$ ,  $AgNO_3$ ,  $AgCl$ . Слои, содержащие оксалат серебра, наиболее чувствительны, слои на основе  $AgJ$  обладают на порядок меньшей чувствительностью по сравнению с другими солями. Светочувствительность слоев на основе бромида серебра не превышает чувствительность слоев, содержащих другие соли серебра.  $AgBr$  оказывается мало перспективным в фотографическом процессе с бео-серебряным проявлением в связи с неустойчивостью как скрытого, так и проявленного изображений.

2. Показано, что пороговую фотографическую чувствительность слоев можно повысить от  $10^{-8}$  дж/см<sup>2</sup> до  $10^{-6}$  дж/см<sup>2</sup> (при свете с длиной волны 365 нм), используя обработку скрытого изображения в палладирующем растворе или кратковременное химическое проявление центров скрытого изображения. Каталитическая активность центров скрытого изображения при их сульфидировании снижается.

3. Способ приготовления фотослоев оказывает существенное влияние как на светочувствительность слоев, так и на скорость проявления. Так, аммиак, необходимый для растворения соли серебра и нанесения ее на подложку в требуемом количестве, на порядок снижает фотографическую чувствительность слоев и замедляет проявление, а в присутствии  $KCN$ ,  $KBr$ ,  $K_2C_2O_4$ ,  $NaJ$ ,  $Na_2S_2O_3$  экс-

понированные слои вообще не проявляются. Высушивание слоев до аксонирования на порядок уменьшает их фотографическую чувствительность.

4. Установлено, что использование для приготовления фотослоев термочувствительных солей серебра дает возможность получать каталитически активное в бессеребряном проявлении скрытое изображение при прогреве или под действием инфракрасного излучения. Разработан способ получения изображений методом термографии в сочетании с бессеребряным проявлением. На примере слоя, содержащего оксалат серебра, изучены свойства термочувствительных слоев.

5. Установлено, что для всех серебросодержащих слоев свойственно явление ооляризации, характерное лишь для небольших времен проявления и особенно четко фиксируемое в случае быстро проявляющихся слоев. Благодаря явлению ооляризации в настоящей работе удалось осуществить позитивный фотопроцесс.

6. Электронномикроскопическое исследование фотолиза солей серебра (хлорида, бромида, йодида и оксалата) позволило выяснить сходство и различие в закономерностях формирования и роста частиц серебра у этих солей под действием ультрафиолетового света: на поверхности кристаллов хлорида серебра образуется небольшое число крупных серебряных центров, концентрация которых, увеличиваясь в начале фотолиза, достигает нескольких десятков частиц на  $1\text{мкм}^2$ ; на поверхности кристаллов бромида образуется большое число гораздо более мелких центров (более сотни на  $1\text{мкм}^2$ ), концентрация которых быстро сокращается, а размеры растут, оставаясь в среднем меньшими, чем у хлорида серебра; оксалат серебра характеризуется наличием высоких концентраций мелких частиц (до 1000-2000 на  $1\text{мкм}^2$ ), сохраняющихся вплоть до глубоких стадий фотолиза. Йодид серебра характеризуется замедленным по сравнению с другими солями возникновением фотолитического серебра и малыми размерами и концентрациями образующихся частиц металла.

7. Установлено, что фотолиз без доступа влаги тщательно высушенных солей серебра способствует увеличению количества фотолитического серебра и укрупнению размеров серебряных частиц по сравнению с фотолизом в присутствии атмосферной влаги. Наличие избыточной влаги при фотолизе всех исследованных солей серебра вызывает ускорение фотолиза и делает его более глубо-



ким.

8. Изучен термолит оксалата серебра и выявлено влияние различных факторов на закономерности формирования и роста частиц серебра при прогреве  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Установлено, что при прогреве на поверхности кристаллов оксалата серебра происходит агрегация частиц термолитического, фотолитического и напыленного серебра. Наличие кислорода при термолитизе замедляет формирование серебряных зародышей. Повышение температуры термолитиза способствует ускоренному образованию и росту серебряных частиц. Предварительное облучение  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  приводит к активизации его поверхности, вызывающей ускоренное формирование и рост термолитических частиц. Термолитиз и фотолитиз оксалата серебра являются структурночувствительными процессами.

9. Исследованы общие закономерности осаждения серебра и меди из проявляющих растворов на серебряных частицах, выполняющих функции скрытого изображения. Установлено, что каталитической активностью в физическом проявлении обладают частицы серебра с размерами не менее  $35\text{Å}$  при осаждении серебра и  $50\text{Å}$  при осаждении меди. Верхний предел размеров центров проявления зависит от их происхождения и обычно не превышает  $500-800\text{Å}$ . Каталитическая активность частиц проходит через максимум, который соответствует в случае осаждения меди в среднем размерам  $\sim 200\text{Å}$ .

10. Установлено, что размер частиц не является единственным фактором, определяющим наличие каталитической активности. Обнаружены случаи, когда частицы с размерами, указывающими на принципиальную возможность проявления ими каталитической активности, являются пассивными. Высказаны предположения о роли ингибирования поверхности частиц продуктами разложения серебряных солей и компонентами окружающей среды, а также о роли протекающих в частицах кристаллизационных процессов.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

И.В.В.Свиридов, Г.А.Браницкий, Г.А.Кожушков, Н.К.Серогодский, Т.Н.Воробьева. Тезисы докладов на Третьем Всесоюзном Советании по механизму и кинетике химических реакций в твердой фазе, Новосибирск, 1969, 45.

2.Т.Н.Воробьева, Т.М.Пушкарева, Г.А.Браницкий. Тезисы докладов на Республиканской межвузовской конференции молодых ученых



по естественным наукам, Минск, Изд-во БГУ им. В.И.Ленина, 1970, 60.  
 3. Т.М.Пушкарева, Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов, Г.А.Браницкий, Н.К.Серогодский. В сб. "Фотохимические и радиационно-химические процессы в водных растворах и твердых телах", Минск, Изд-во БГУ им. В.И.Ленина, 1970, 24.

4. Т.Н.Воробьева, Г.А.Браницкий, В.В.Свиридов, Г.А.Кожушков, Журн. физ. хим., 1972, 46, 811, деп. ВИНТИ, №3762-71 от 24.11.1971.

5. Т.Н.Воробьева, Г.А.Браницкий, В.В.Свиридов. Авторское свидетельство СССР по заявке №1644201/22-4 от 8.4.1971. Положительное решение о выдаче авторского свидетельства от 18.6.1972.

6. Т.Н.Воробьева. Тезисы докладов на конференции молодых ученых-химиков Белоруссии и Прибалтийских республик, Минск, Изд-во АН БССР, 1972, 34.

7. Т.Н.Воробьева, В.В.Свиридов. Тезисы докладов на I-ой Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Киев, Изд-во Киевского госуниверситета им. Т.Г.Шевченко, 1972, 1190.

Материалы диссертации докладывались:

1. На Третьем Всесоюзном Совещании по механизму и кинетике химических реакций в твердой фазе, Новосибирск, 21-25 апреля, 1969г.

2. На Республиканской межвузовской конференции молодых ученых по естественным наукам, Минск, октябрь, 1969г.

3. На Семинаре по фотографическим процессам с бессеребряным проявлением скрытого изображения, Минск, 11-12 октября, 1971г.

4. На Всесоюзном научном семинаре по способам записи информации на бессеребряных носителях, Киев, 25 февраля, 1972г.

5. На конференции молодых ученых-химиков Белоруссии и Прибалтийских республик, Минск, 15-17 марта, 1972г.

6. На I-ой Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Киев, 20-22 сентября, 1972г.

**АТ 14062**

---

Отпечатано на ротаринте СКБ протяжных станков г.Минска.  
Подписано к печати 12.III.1973. Формат 60x84<sup>I</sup>/16.1,4 п.л.,  
I уч.-изд.л. Тираж 150 экз. Заказ № 84 Бесплатно.