РАБОТЫ Н. А. ШИЛОВА ПО ФОТОГРАФИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Я. М. Катушев

В развитии различных отраслей техники наблюдается разнообразие в том смысле, что одни из них уже в момент своего возникновения являются практическим претворением теоретической мысли, тогда как другие, эмпирически возникая и также развиваясь, лишь позже, на известном этапе развития науки, оказываются доступными теоретическому исследованию, намечающему пути их дальнейшего прогресса.

Примером технических отраслей второй категории является фотография. В течение ряда десятилетий, прошедших со времени открытия Дагерра и Ниепса, к началу XX века фотографическая техника достигла весьма значительных успехов и приобрела важное практическое значение, хотя сущность самых основных фотографических операций во многом оставалась загадочной. Можно утверждать, что лишь в первом десятилетии текущего века (в результате развития физической химии) началась и планомерная научная разработка основных проблем фотографии, как отрасли прикладного физико-химического знания.

Одним из пионеров в этом приложении физической химии к исследованию фотографических процессов является и наш русский физико-химик Н. А. Шилов.

Предметом его исследований в этой области, относящихся к 1911—1914 гг., был вопрос о роли компонентов в фотографическом проявителе. В те годы было, разумеется, уже известно, что проявитель должен обладать свойством избирательности в восстановлении галоидного серебра экспонированного светочувствительного слоя, т. е. должен восстанавливать галоидное серебро в освещенных местах слоя, не затрагивая его в то же время существенно в остальных местах этого слоя. В качестве проявляющих веществ в те годы получил широкое применение определенный круг органических веществ — восстановителей, относительно которых Люмьером и Зейевецем было установлено эмпирическое правило, что эти вещества являются производными бензола, содержащими по крайней мере, две гидроксильные или две аминные группы, или ту и другую вместе в *о-* или *р*-положении. Наконец, практикой было установлено, что эти вещества в фотографическом проявителе должны непременно применяться в сочетании с другим восстановителем — именно сульфитом натрия. В соответствии с этими данными вся многочисленная рецептура проявителей и строилась (как строится и поныне) на совместном участии в них названной пары восстановителей — органического проявляющего вещества и сульфита.

При всем этом, однако, вопрос о том, чем обусловливается необходимость введения в проявляющий раствор сульфита, и какова роль последнего в проявителе, оставался совершенно неясным. Существовало, правда, мнение, высказанное Лютером и вошедшее во все фотографические руководства и справочники того времени, что сульфит, перехватывая кислород воздуха, предохраняет проявляющее вещество от окисления и дальнейшего осмоления, происходящего, как известно, весьма легко и быстро в щелочной среде, в какой производится проявление, и тем самым «консервирует» его. Это мнение оказалось, однако, в противоречии с фактами, установленными к тому времени Бигеловым[1]

и др., что сульфит для своего окисления свободным кислородом требует наличия катализатора, например, ионов меди, и что как раз в присутствии органических веществ, связывающих медные ионы, он окисляется чрезвычайно медленно.

В рамках настоящего краткого сообщения совершенно нет возможности для изложения соображений и методики, привлеченных автором классической монографии «О сопряженных реакциях окисления» и его сотрудниками (С. Федотов, Е. Тиченко, Я. Катушев) к разрешению этого вопроса, и полученного им обширного фактического материала. Поэтому по необходимости приходится ограничиться лишь изложением конечных выводов этих исследований на частном примере пары: гидрохинон + сульфит [2].

Оказалось, что совместное окисление кислородом гидрохинона и сульфита представляет собой сопряженный процесс: окисляясь свободным кислородом, гидрохинон дает пероксид, а уже этим последним окисляется и сульфит. Таким образом, гидрохинон в данном случае играет роль индуктора, а сульфит — акцептора. Воспринимая активный кислород пероксида, сульфит, очевидно, должен предохранять от его воздействия избыток гидрохинона, а потому сам гидрохинон в целом в присутствии сульфита должен окисляться медленнее, чем в случае индивидуального окисления. Это и подтверждается, как известно, на опыте.

Таким образом, в этом процессе совместного окисления гидрохинона и сульфита последний действительно играет роль консервирующего средства по отношению к первому, но по другой причине, нежели полагал Лютер.

Как выяснилось далее, на этом, однако, роль сульфита в данном случае не заканчивается. Определение фактора индукции в этом сопряженном процессе показало, что сульфита в нем расходуется больше, чем можно было ожидать, исходя из отношения между акцептором и индуктором в типичных сопряженных реакциях окисления, где это отношение обычно равно 1 : 1 (мол.). Так, для рассматриваемого случая совместного окисления гидрохинона и сульфита этот фактор достигает 4. Далее аналитически выяснилось, что не все количество исчезающего в реакции сульфита переходит в сульфат. Эти факты, а также и характер течения реакции во времени, привели к выводу, что неокисленная часть исчезающего сульфита входит в сложное соединение с органической частью системы, которое, проходя через промежуточные ступени, стехиометрически связывает в конечном счете 2 моля сульфита на 1 моль гидрохинона.

Вскоре, независимо от Н. А. Шилова, исследуя совместное окисление гидрохинона и сульфита, Пинов [3] выделил in substantia гидрохинон-моносульфонат как промежуточный продукт реакции, и гидрохинон-дисульфонат как ее конечный продукт, причем первый из них обнаружил свойства весьма совершенного регулярного проявителя, а второй — отсутствие проявляющих свойств.

Таким образом, выводы Н. А. Шилова, полученные из чисто кинетического исследования совместного окисления гидрохинона и сульфита, получили подтверждение и со стороны препаративного исследования этого процесса.

Дальнейшие исследования в лаборатории Н. А. Шилова (Я. Катушев) [4] совместного окисления сульфита попарно с пирокатехином, *p*-аминофенолом, амидолом, метолом показали, что и в этих случаях в первой фазе процесса имеет место сопряженное окисление данной пары и образование соединения из неокисленного сульфита с органическим компонентом пары, а во втором — дальнейшее окисление этого соединения. Однако при всем этом в указанных случаях выступают и существенные индивидуальные особенности, наводящие на мысль, что свой-

ства проявителя должны зависеть от относительной скорости образования и дальнейшего окисления моносульфопроизводного. Наряду с этим в данной работе обнаружилось характерное обстоятельство, что резорцин, *m*-изомер гидрохинона и пирокатехина, не обладающий, как известно, проявляющей способностью, не способен и к роли индуктора при совместном окислении с сульфитом.

Общие выводы из исследования лаборатории Н. А. Шилова вновь нашли подтверждение и в более поздних работах — дрезденской диссертации Ржимковского[5] (из лаборатории Лютера, 1924 г.) и берлинской диссертации Тауша[6] (из лаборатории Лемана, 1934 г.). Надо заметить, что последний констатирует образование гидрохинон-моносульфоната как промежуточного продукта и гидрохинон-дисульфоната как конечного продукта, и при совместном окислении пары гидрохинон + + сульфит бромистым серебром, т. е. в условиях обычного проявления.

К этому же циклу работ Н. А. Шилова относится и его исследование (совместно с Б. М. Беркенгеймом[7]) одного неорганического проявителя, имевшего в свое время широкое применение, именно так называемого «железного» проявителя.

Подводя итог исследованиям своей лаборатории по вопросу о проявителях в сводной статье, посвященной своему учителю К. А. Тимирязеву, Н. А. Шилов[8] отмечает, что «применение двух восстановителей при проявлении имеет различный смысл в случае железного и в случаях органических проявителей. В первом примере один восстановитель реагирует только в присутствии другого, возбуждающего его действие; напротив, во втором — они обоюдно замедляют свой эффект. Однако, несмотря на это различие, то и другое влияние можно свести к осуществлению одной и той же задачи: дать возможность строго регулировать процессы».

Изложенными экспериментальными работами не исчерпывается деятельность Н. А. Шилова в области научной фотографии. Здесь должна быть отмечена и его выдающаяся роль как лектора по вопросам этой отрасли знания. Его доклад «Принципы цветной фотографии» в общем внесекционном заседании XII съезда естествоиспытателей и врачей, организации, объединявшей до возникновения химических менделеевских и физических съездов наряду с другими натуралистами химиков и физиков нашей страны, может почитаться образцовым научным обзорным докладом по сочетанию строгости научной трактовки вопроса с ясностью и изяществом изложения.

Имя Н. А. Шилова, несомненно, осталось на видном месте и в анналах научной фотографии, как остается живой светлая память о нем в сердцах его учеников и сотрудников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Biegelow, Z. phys. Chem., 26, 493, 1898.
2. N. Schilow u. S. Fedotoff, Z. Elektrochem., 19, 929, 1912. N. Schilow u. E. Timtschenko, Z. Elektrochem., 19, 816, 1913. N. Schilow u. S. Fedotoff, Z. Elektrochem., 19, 268, 1913.
3. Joh. Pinnow, Z. wiss. Photogr., 11, 289, 1912; 19, 262, 1913.
4. Я. М. Катушев, К теории фотографического проявителя, «Изв. Моск. Коммерческого ин-та», 1914, т. III. М., 1915.
5. J. Rzymkowski, Rolle des Sulfits in Entwickler, Diss., Dresden, 1924. J. Rzymkowski, Z. Elektrochem., 31, 371, 1925.
6. E. Tausch. Zur Chemie des photographischen Entwickler, Diss., Berlin. 1934. E. Lehmann u. E. Tausch, Phot. Korresp., 1935. Nr. 2, 17; Nr. 3, S. 35.
7. N. Schilow u. B. Berkenheim, Z. Elektrochem., 18. 939, 1912.
8. Н. А. Шилов, К теории фотографического проявителя. «Сборник, посвященный К. А. Тимирязеву его учениками», М., 1914.