中 国 科 学
1987 年 6 月　　B 辑　　第 6 期

溴化银中氯离子含量对增感染料吸附及增感作用的影响

李智敏　张菊英　江 龙
（中国科学院感光化学研究所，北京）

摘　要

本文研究了在氯溴化银上不同类型染料的吸附和不同氯离子含量的溴化银乳剂中染料的增感作用．证明在溴化银乳剂中加入氯离子以后，光谱增感的倍率增加了．不同类型的染料呈现出不同的增感规律．份菁染料在氯溴化银乳剂上具有最好的吸附能力和光谱增感作用．实验结果还表明，染料的吸附与乳剂光谱增感效果，有着良好的对应关系．证实了染料和卤化银所形成的吸附络合物是具有照相活性的．对不同类型染料的增感现象进行了讨论．

在卤化银照相乳剂的光谱增感过程中，卤化银本身的化学组成和表面层结构以及染料吸附层结构，都起着十分重要的作用．Markocki 等人[1]的实验表明，在溴化银晶体表面覆盖一层氯化银，能使溴化银感光度大幅度提高．然而，人们对于氯离子成分在乳剂中所起作用的细节了解的还很肤浅．至于有关卤化银乳剂中氯离子含量对光谱增感影响的研究，则未见有报道．

本文应用循环伏安法和 Fourier 变换红外光谱，对溴化银中氯离子含量，对不同类型增感染料吸附的影响进行了研究．应用常规的感光敏度法对以氯化银包壳的溴化银乳剂进行光谱增感实验．以期能对增感染料在卤化银上吸附的细节及氯增感的机理有进一步了解，并对选择合适的增感染料提出指导性意见．

一、实　验

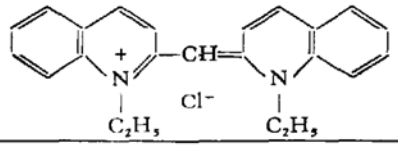
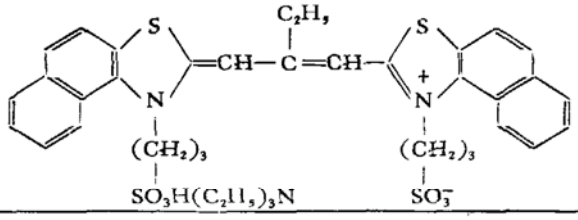
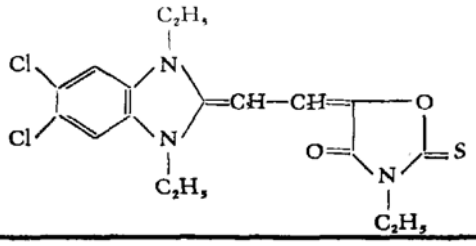
循环伏安法．按文献 [2] 中所报道的方法制备电极．在制备氯溴化银电极时，用溴化钾和氯化钾混合溶液作为阳极化电解池溶液．根据电化学知识，在进行氧化时，必然是先形成溴化银，然后才形成氯化银．改变阳极化电解池溶液的组成，即可得到一系列不同氯化银含量的氯溴化银电极．所有的电极过程都是在自制的夹层玻璃电解池中进行，通循环水恒温在 25℃．每次实验前均通入氮气 15 min，以除去电解池溶液中的氧．所使用仪器为 79-1 型伏安仪（济南无线电四厂生产）．

乳剂实验按文献 [1] 中的方法．外敏显影液为 D-19 b．加 [illegible]化钾 (0.5 g/l) 后为内敏显影液．

本文 1985 年 5 月 3 日收到，1986 年 6 月 9 日收到修改稿．

用坩埚下降法自制出结晶完好的透明氯化银和溴化银晶体(X 射线衍射表明为多晶),切割成薄片. 然后用金相砂纸抛光,最后用饱和硫代硫酸钠溶液处理 5 min,以除去卤化银晶体表面的二氧化硅(金相砂纸抛光引入的)等杂质. 将处理好的卤化银晶体片放入浓度为 1×10^{-3} mol/L 的染料甲醇溶液中,在 25℃吸附 10 h. 然后将晶体片直接放入 Nicolet 20SX 红外光谱仪中,测定染料吸附态红外光谱. 试剂均为分析纯. 染料购自日本感光色素研究所,其结构列于表 1.

表 1 所用染料的结构式

染料	结 构 式	$E^{OX}_{1/2}$	$E^{R}_{1/2}$
正离子菁染料1#		+0.99	−1.03
负离子菁染料2#		+0.61	−1.42
份菁染料3#			

二、结果与讨论

首先进行了不同氯离子含量对氯溴化银乳剂光谱增感影响的实验. 结果如图 1. 由图 1 可以看出,不同类型的增感染料在此乳剂中均有增感作用,但其增感效果随着乳剂中氯离子含量变化的趋势不同. 正离子菁染料 1 号的增感作用随氯离子含量增加而减弱,负离子菁染料 2 号在 AgCl/AgBr 为 5% 左右增感效果最好,有一最大值,而份菁染料 3 号的增感效果则随氯离子含量增加而增强. 这表明,氯离子含量对不同类型染料的光谱增感,有着明显不同的影响. 尤其是份菁染料的增感能力随着氯离子含量增加而加强,是个很有意义的现象.

图 2 是在 D-19 b 中加入碘化钾 (0.5 g/l) 进行内敏显影的结果. 可以看出,用不同类型染料光谱增感后,乳剂本身的内敏感光度也随氯离子含量增加而增加. 同外敏感光度相似,份菁染料的内敏增感效果和其他二种菁染料不同,是随氯离子含量增加而不断加强的.

有文献报道份菁染料的吸附行为不同于菁染料. 如 West[3] 的实验结果表明,份菁染料在氯溴化银乳剂上的吸附热大于在碘溴化银乳剂上的吸附热,和菁染料相反. 但对于这种差异却没作出解释.

用卤化银粉末在溶液中进行吸附,是研究染料吸附的经典方法,且已有大量报道. 但此方法很难每次都制备出具有相同颗粒分布和比表面的卤化银粉末. 且随着吸附的进行,卤化银

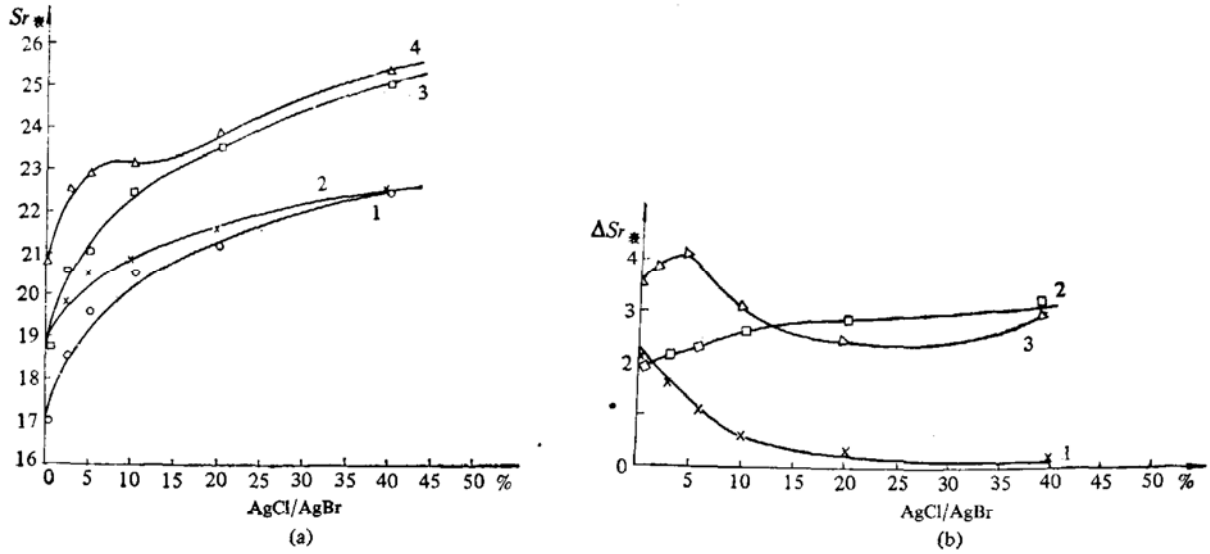


图 1　乳剂中氯离子含量对表敏相、感光度 (a) 及光谱增感效果 (b) 的影响

((a) 1——色盲乳剂，2——1 号染料增感后，3——3 号染料增感后，4——2 号染料增感后；
(b) 1——1 号染料光谱增感效果，2——3 号染料光谱增感效果，3——2 号染料光谱增感效果)

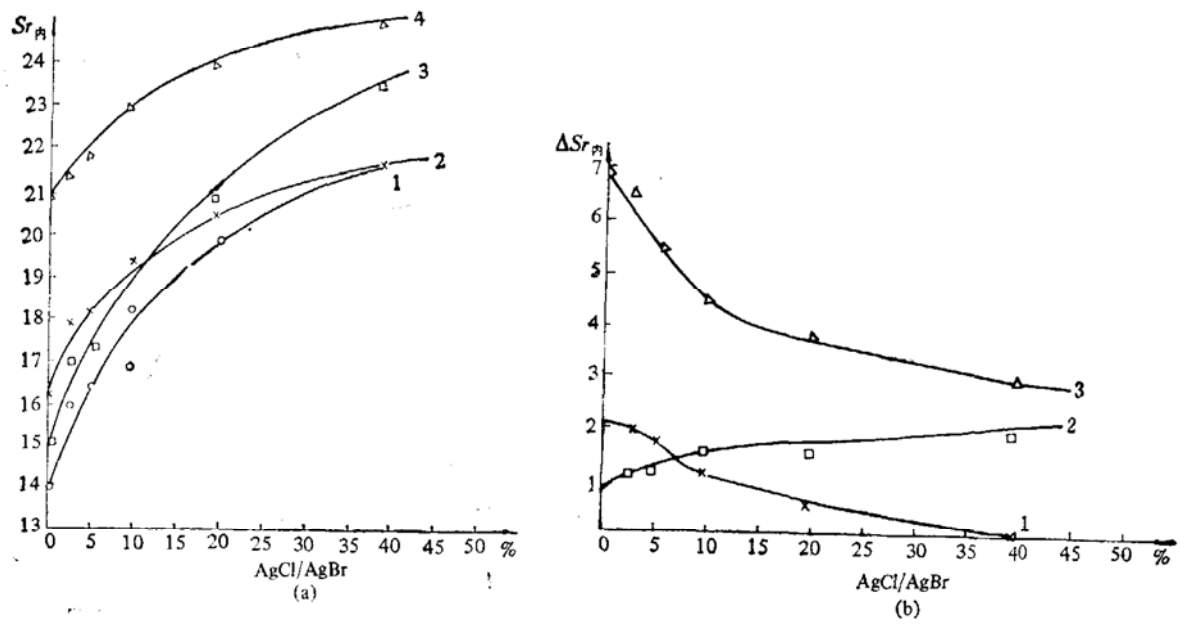


图 2　乳剂中氯离子含量对内敏相、感光度 (a) 及光谱增感效果 (b) 的影响

((a) 1—4 同图 1，(b) 1—3 同图 1)

颗粒还会产生奥氏 (Ostwald) 成熟或聚沉等，改变其颗粒分布，从而影响实验的一致性．而电沉积的卤化银是在严格控制电化学参数以及温度等实验条件下进行的，无论是所生成的卤化银量，还是其颗粒分布，都可保证实验的一致性．此外，循环伏安法除了能表示出吸附量外，还能给出有关吸附强度，氧化还原行为方面的信息[4]，是研究电子转移过程中吸附行为的一种极为有力的工具．

根据文献 [2] 和我们的实验结果，我们认为染料加入体系后卤化银氧化还原峰降低，是由于染料吸附形成吸附络合物，抑制了卤化银的还原．形成的吸附络合物愈多，卤化银的还原峰降低的就愈多．因此，在其他条件不变的情况下，染料加入体系后卤化银还原峰电流的降低值

ΔI，就是染料在此体系中吸附量表征．上述染料在单纯氯化银和溴化银上的吸附实验结果表明，正离子和负离子菁染料在溴化银上的吸附均强于在氯化银上的吸附，而份菁染料则是在氯化银上的吸附强于在溴化银上的吸附．循环伏安法所得到结果与用经典的实验方法得出的吸附热的结论是一致的，说明了此方法研究吸附过程的可靠性．

为了弄清氯溴化银乳剂中，氯离子含量对染料吸附及增感作用的影响，我们又用循环伏安法对不同类型染料在氯溴化银上的吸附进行了研究．结果如图 3．从图中可以看到当 AgCl/(AgCl + AgBr) 从 0%增加到 70%时，正离子菁染料的吸附是下降的，但变化比较慢．当氯离子含量继续增加时，这种变化才很明显．负离子菁染料的吸附随着体系中氯离子含量的增加，开始增强，而后又下降，存在着一极大值．而份菁染料的吸附则是随氯离子含量增加而加强．将此结果和乳剂光谱增感实验结果加以比较，我们发现一个很有趣的现象，即乳剂中染料光谱增感效果和染料在氯溴化银体系中的吸附随氯离子含量的变化具有相同的趋势，二者具有良好的对应关系．表明染料光谱增感效果的好坏和染料在卤化银上吸附形成吸附络合物的多少密切相关．

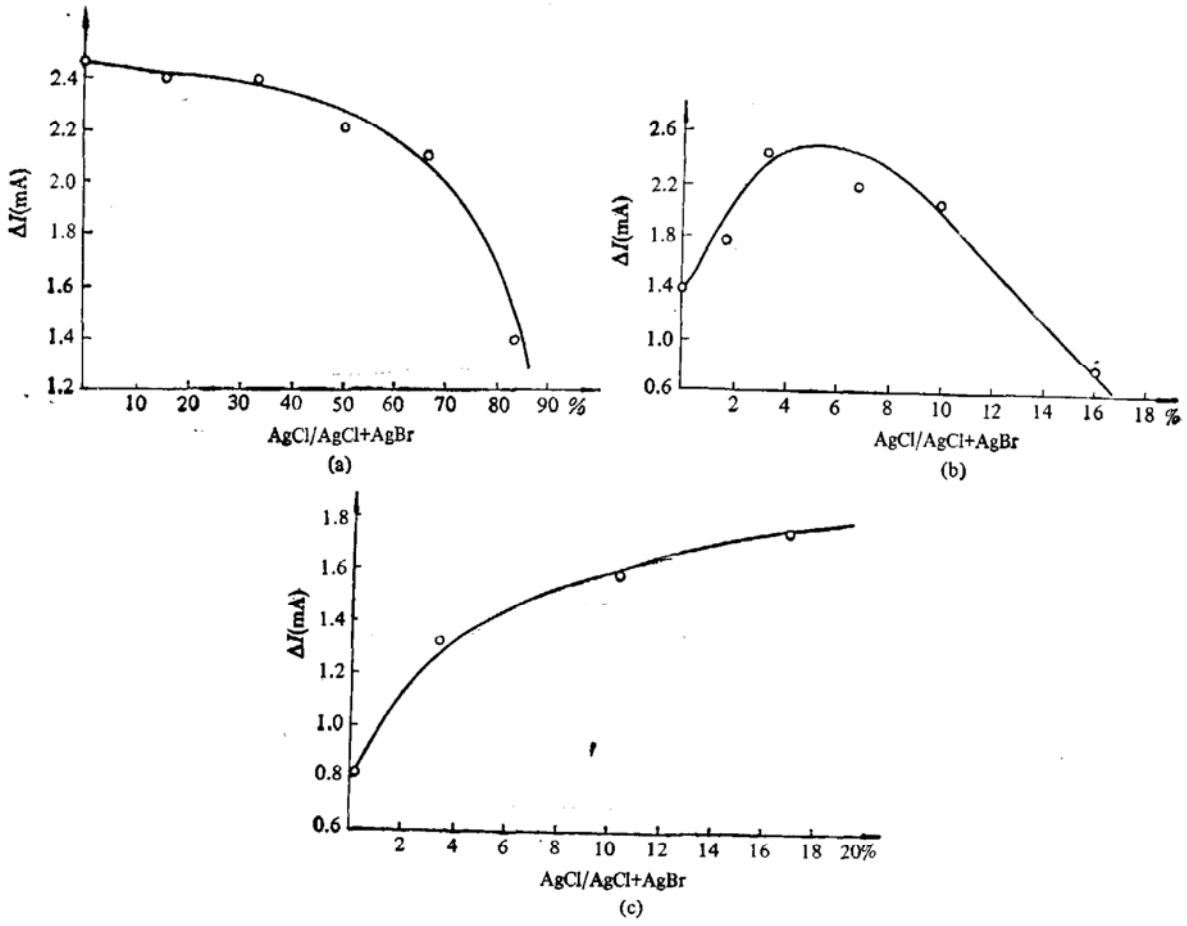


图 3 染料在 AgCl-AgBr 混合电极上的吸附

((a) 1 号染料，(b) 2 号染料，(c) 3 号染料)

在氯溴化银乳剂上及氯溴化银上，不同类型的染料的增感效果以吸附随着氯离子含量的增加，有着不同的变化规律．这应当从卤化银和染料本身的化学结构及其相互作用来解释．按照软硬酸碱理论，Cl^- 为硬碱，Br^- 为交界碱，Ag^+ 属于软酸，因此 AgCl 比 AgBr 更具有离子型化合物的特征，而 AgBr 则具有较强的共价键性．在染料方面，份菁分子中有 S 这个给电

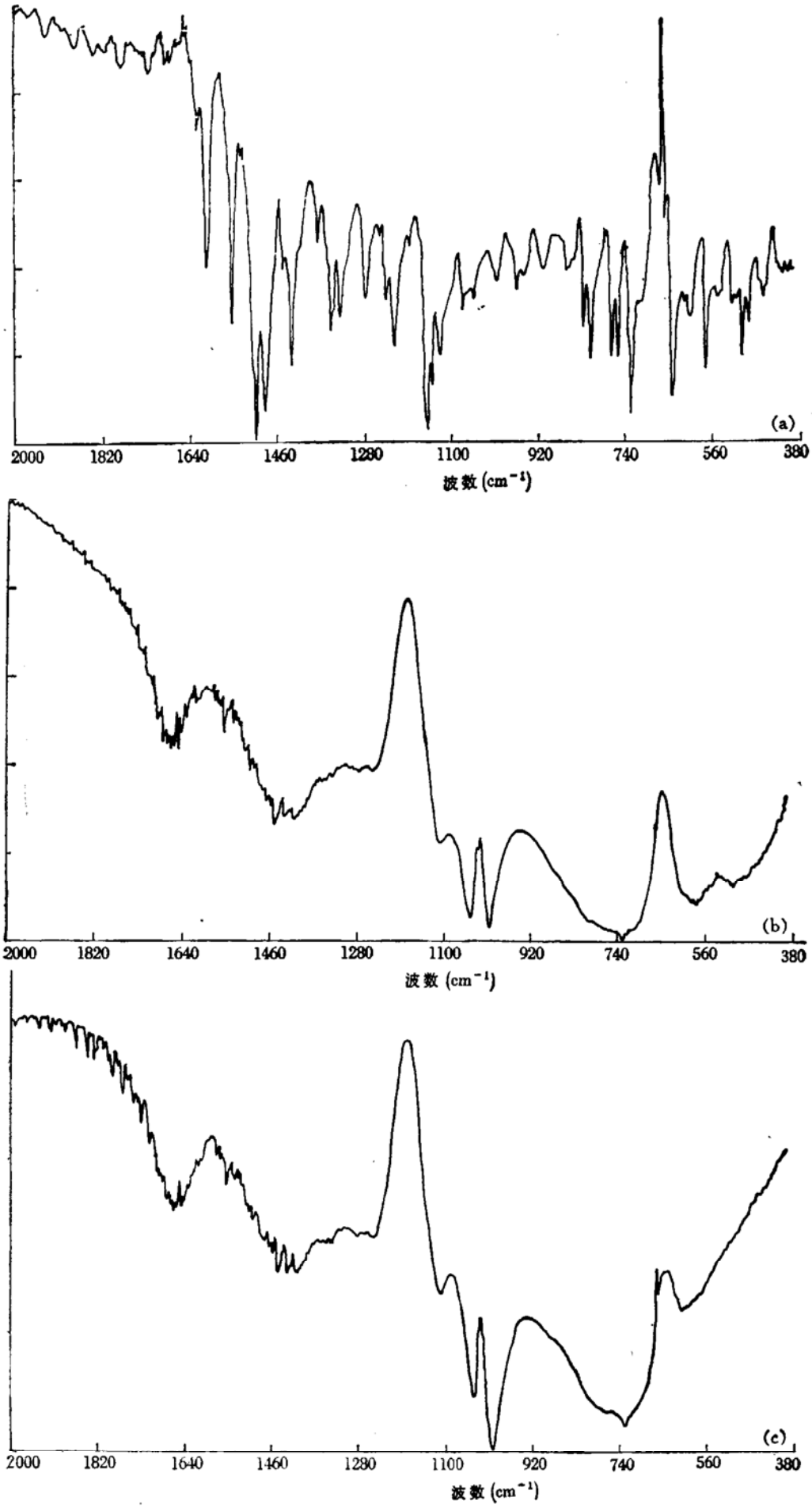


图 4　正离子菁染料 1 号的红外差示谱

((a) 溴化钾压片，(b) 在氯化银上吸附，(c) 在溴化银上吸附)

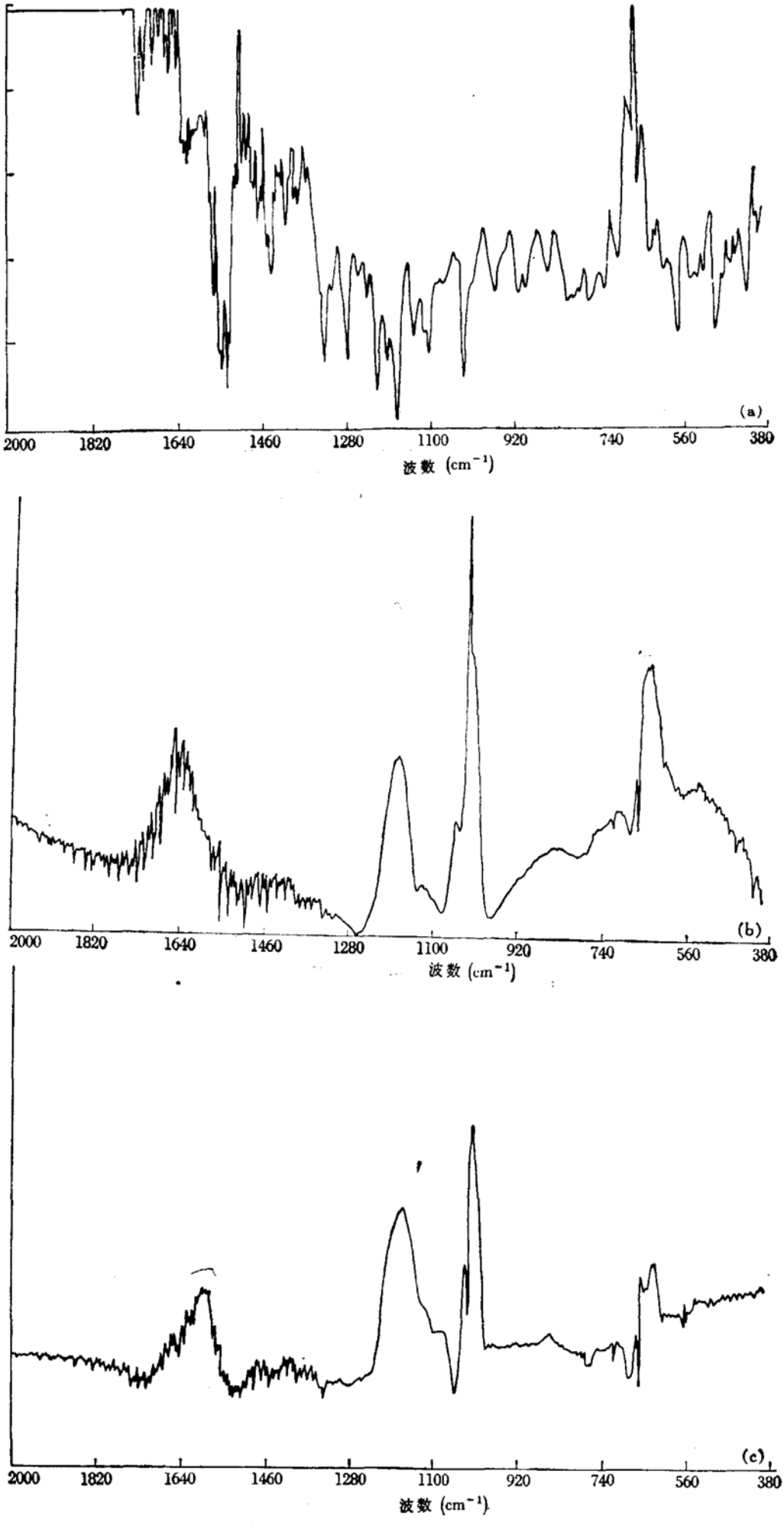


图 5　份菁染料 3 号的红外差示谱

((a) 溴化钾压片，(b) 在氯化银上吸附，(c) 在溴化银上吸附)

子体，属于软碱，有相对较强的离子性．而菁染料分子具有共轭大 π 键这一具有较强共价键性的给电子体．按照软硬酸碱理论中软亲软的规则，份菁染料分子中的 S 和 Ag^+ 作用是有利的，因此，份菁染料和卤化银的相互作用是发生在份菁分子中的硫原子和卤化银晶体表面的 Ag^+ 之间．有人在研究防灰雾剂在卤化银上吸附时，也提出过类似的看法[5]．由此说明份菁染料在氯化银上的吸附就比在溴化银上强．至于菁染料，它主要是靠共轭大 π 键和极性吸附体相互作用，吸附体的极性愈大，这种相互作用就愈强．所以菁染料在溴化银上的吸附比在氯化银上强，这样就不难理解份菁染料和菁染料吸附为何受氯离子含量的不同影响了．而正离子菁染料和负离子菁染料的不同，可能是由于其所带电荷不同所致．

为了证实上述解释，我们用 Fourier 变换红外光谱研究了染料在氯化银和溴化银上的吸附，采用消去法以得到染料在自由态和吸附态的振动光谱，结果见图 4，5．

从图 4 可以看出，正离子菁染料在氯化银上和溴化银上吸附后的红外光谱基本相同，和卤化银阴离子关系不大．有人用普通红外光谱也得到相同结果，并认为是染料化学吸附所致[6]．从图中还可看到染料吸附态和自由态的红外光谱明显不同．1150 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的吸收峰在染料吸附后变得很弱，740 cm^{-1} 附近很多细小的吸收峰在吸附后消失，合并成一个宽吸收峰．而在 1000 cm^{-1} 附近出现了两个很强的吸收峰．我们认为 1600cm^{-1} 附近的吸收峰是由于菁染料分子的共轭大 π 键引起的，其激发能比普通的双键低，电子更易于激发．染料吸附后此峰便消失了．而在 1000 cm^{-1} 出现的新吸收峰可能是由于染料吸附络合的形成所致．从染料吸附前后红外光谱的变化可以看出，正离子菁染料和卤化银作用的强弱是溴化银＞氯化银．负离子菁染料的结果和此相似，说明这两种染料的吸附主要是由染料的共轭大 π 键所引起的．

份菁染料吸附态的红外光谱也基本相同，和卤化银阴离子关系不大．但份菁染料分子中双键硫原子振动所引起的吸收带，如 1395—1570 cm^{-1} 和 1140—1420 cm^{-1} 在吸附后都变得很弱，尤其是 950 cm^{-1} 处的吸收峰变弱的更多．表明份菁染料分子中双键硫原子和卤化银晶体表面的银离子相互作用是主要的．这种作用的强弱是氯化银＞溴化银．染料在卤化银上吸附后红外光谱有明显改变，说明染料和卤化银有相互作用．在氯化银上和溴化银上吸附态的红外光谱基本一样，又说明染料是和卤化银中的 Ag^+ 作用，而不是和卤素阴离子相互作用．从红外光谱的变化也可看出，菁染料和份菁染料与卤化银作用机制不同．菁染料是通过共轭大 π 键和卤化银作用，有共价键键合的性质．载体的极性愈大，这种作用就愈强．而份菁染料则是优先通过双键硫原子和卤化银晶体表面的银离子相互作用，有离子键的性质．在这里起主要作用的是卤化银晶体表面银离子的活性．Ag^+ 在卤素阴离子为 Cl^- 时要比为 Br^- 时具有较大的离子活性，故和双键硫原子的作用更为有利．这和循环伏安法所得到的吸附实验结果是一致的，也说明前面的解释是合理的．

三、结　论

1. 染料在卤化银上吸附后，和卤化银晶体表面的银离子发生相互作用．菁染料和份菁染料分子结构不同，二者在卤化银上吸附机制就不同．因此溴化银中氯离子含量对其吸附及增感的影响也不同．

2. 溴化银中氯离子含量影响染料形成络合物的能力，从而影响其光谱增感，实验结果表

明，这种络合物是具有照相活性的.

蔡玫同志协助测试红外光谱，特此致谢.

参 考 文 献

[1] Markocki, W. et al., *J. Signalaufz*, 6(1979), 405.
[2] 段明星、江龙，感光科学与光化学，2(1985)，9.
[3] West, W .et al., *J. Phys. Chem.*, 56(1952), 1054.
[4] Anson, F. 著，黄慰曾等译，电化学与电分析化学，北京大学出版社，1983.
[5] Tani, T., *Photogr. Sci. Eng.*, 21(1977), 317.
[6] Boyer, S., *Sci. Indust. Phot.*, 35(1964), 62.