

Схемы Ричарда Даубендика (Компания Eastman Kodak) Р. Даубендик с соавторами пытался усовершенствовать метод Т. Матернегена и всё это протекало на фоне массивной патентной атаки Кодак по патентованию плоских Т-кристаллов, синтезированных различными другими методами. Так что Кодак пытался «застолбить» все методы синтеза Т-кристаллов и исключительную прерогативу Кодака использовать Т-кристаллы. В 1978 г. Р. Даубендик публикует доклад [1], в котором рассматриваются теоретические основы синтеза микрокристаллов AgI. Прежде всего, он устанавливает зависимость дисперсионных характеристик и кристаллографической структуры микрокристаллов AgI от величины  $p_{Ag}$  при их двухструйном синтезе. Аналогичные работы проводились Ю. Бреславом с соавторами [2]. В табл. 1 приведены полученные Р. Даубендиком результаты. Как следовало ожидать, дисперсионные характеристики микрокристаллов AgI зависят от растворимости иодида серебра, и это показано на рис. 1. Кроме того, Р. Даубендик показал, что при  $p_{Ag}=1,5$  образуются неправильной формы пластинчатые микрокристаллы AgI, тогда как при  $p_{Ag}=13,5$  образуются «друзы». При  $p_{Ag}=12,5$  образуются только гексагональные бипирамиды, а при  $p_{Ag}=6,5$  наблюдаются пирамиды и бипирамиды. Далее, Р. Даубендик рассматривает очень важный вопрос об Оствальдовском созревании микрокристаллов AgI. Прежде всего Оствальдовское созревание имеет место в самом процессе двухструйной кристаллизации AgI. Он показал, что число частиц AgI уменьшается в 2-3 раза от начала кристаллизации к её концу, что демонстрируется в таблице 2. Таблица 1 - Влияние величины  $p_{Ag}$  на дисперсионные характеристики микрокристаллов AgI. Двухструйное осаждение в водно-желатиновом растворе при 35°C и pH=6,0  $p_{Ag}$  осаждения Средний диаметр - d, нм Ширина распределения, нм Средний объём - d<sup>3</sup>, нм<sup>3</sup> × 10<sup>-3</sup>

10-3	13,5	172	41	580	12,5	90	13	77	11,5	42	6	7,6	10,5	45	7	9,7	9,5	52	7	14	8,5	50	6		
13	8,5*	44	7	9,3	7,5	56	12	19	6,5	42	9	8,8	5,5	30	10	3,5	4,5	29	9	3,2	3,5	31	11	4,4	2,5
85	47	120	1,5	190	41	780	*Контроль воспроизводимости Эти результаты																		

показывают, что скорость растворения частиц больше, чем скорость поступления реагентов. Автор полагает, что при двухструйном введении 2,5 М растворов AgNO<sub>3</sub> и NaI требуется немедленное разбавление в 108 раз, чтобы добиться полностью однородного распределения ионов Ag<sup>+</sup> и I<sup>-</sup> при  $p_{Ag}=8$ . Столь совершенное перемешивание недостижимо. Поэтому в местах введения растворов образуются новые ядра, но они быстро растворяются в процессе Оствальдовского созревания. Однако, чем совершеннее перемешивающее устройство, тем выше однородность микрокристаллов по размерам, структуре и габитусу. Рис. 1 - Зависимость среднего диаметра микрокристаллов AgI от  $p_{Ag}$  (а) и зависимость растворимости AgI от  $p_{Ag}$  (б) Таблица 2 - Зависимость размера, ширины распределения по размерам и числа частиц AgI при двухструйном осаждении в водно-желатиновом растворе при 35°C  $p_{Ag}$  Число молей образующегося AgI Средний диаметр микрокристаллов AgI - d (нм) Ширина

распределения (нм) Моли AgI/d3x107 (\*) 6,5 6,5 6,5 0,0325 0,259 1,00 46 105 183 9  
 12 17 3,04 2,12 1,61 8,0 8,0 8,0 8,0 8,0 0,255 0,860 1,37 2,04 2,91 4,0 45 87 107  
 129 147 166 7 8 8 10 11 12 26,8 12,6 11,0 9,4 9,5 9,3 12,5 12,5 12,5 12,5 0,099 0,273  
 0,488 1,807 62 86 118 199 4 5 6 8 4,14 4,24 2,96 2,36 (\*) Величина Моли AgI/d3x107

пропорциональна числу частиц AgI, но абсолютная величина числа частиц не рассчитана из-за отсутствия значения плотности AgI для исследованных структур микрокристаллов Фактически, Даубендик повторяет технологию Матернегена в патенте [3], хотя и вносит некоторые изменения, на которых мы остановимся. Для того чтобы получить мелкие (0,02 м) ядра AgI Даубендик применяет большие разбавления при двухструйной кристаллизации. Чтобы сконцентрировать зародышевую эмульсию он предлагает применить ультрафильтрацию (Mignot US pat. 4 334 012). Матернеген то предлагает поддерживать постоянную скорость подачи реагентов для двухструйного синтеза Т-кристаллов AgBr, то предлагает ускорять её по определённом алгоритму. Даубендик предлагает ускорять подачу реагентов, справедливо полагая, что это укорачивает процесс и приводит к более монодисперсной эмульсии. Даубендик обращает особое внимание на конструкцию перемешивающих устройств, ссылаясь на публикации [4-7]. Он также отмечает, что применение аммиака как растворителя нежелательно, предпочтительно проводить кристаллизацию в нейтральной среде. Для Оствальдовского созревания можно применять тиоцианаты (NH4SCN) в концентрациях 0,1-20 г/моль Ag. Ниже приводятся примеры синтезов Даубендика с соавторами.

Пример 1 - Эмульсия 1 (по изобретению [4]) Диаметр зародышей β-AgI d=0,025 м; концентрация β-AgI после окончания зародышеобразования 0,73x10<sup>-3</sup> моль/л

Рис. 2 демонстрирует полученные Т-кристаллы. Рис. 2 - Электронная микрофотография микрокристаллов, полученных по схеме примера 1 - эмульсия 1 [4]

Пример 1 - Эмульсия 2 (контрольная). Диаметр зародышей β-AgI d=0,025 м; концентрация β-AgI после окончания зародышеобразования 5x10<sup>-3</sup> моль/л

Рис. 3 демонстрирует полученные Т-кристаллы. Рис. 3 - Электронная микрофотография микрокристаллов, полученных по схеме примера 1 - эмульсия 2 [1]

Пример 1 - Эмульсия 3 (по изобретению [1]) Диаметр зародышей β-AgI d=0,061 м; концентрация β-AgI после окончания зародышеобразования 0,73x10<sup>-3</sup> моль/л

Рис. 4 демонстрирует полученные Т-кристаллы Рис. 4 - Электронная микрофотография микрокристаллов, полученных по схеме примера 1 - эмульсия 3 [1]

Таблица 3 - Сравнение эмульсий 1-3 № Нач. конц. AgI, моль/л d (м) H (м) AR % Т-крист d β-AgI (м) 1 7x10<sup>-4</sup> 1,0 0,06 19,5 89 0,025 2 5x10<sup>-2</sup> 0,5 0,35 1,8 - 0,025 3 7x10<sup>-4</sup> 1,0 0,06 17,3 82 0,061

Вывод: Эффективность образования плоских микрокристаллов: мало зависит от начального размера зародышей в пределах 0,025 - 0,10 м сильно зависит от начальной концентрации частиц иодида перед началом двухструйного сливания - чем больше концентрация, тем толще кристаллы. Следует заметить, что кристаллографическая однородность Т-

кристаллов, полученных Даубендиком, существенно хуже, чем синтезированных Матернегеном. В последней публикации Даубендика [11] приводится технология синтеза прямопозитивных эмульсий с использованием ядер иодида серебра для эпитаксиального роста Т-кристаллов AgBr. Начиная с 1982 года, публикации по рассматриваемой теме прекращены и Кодаком и Циба-Гайги. Как можно судить по последующим публикациям Т. Матернегена [9] и Р. Даубендика [10] метод эпитаксиального роста Т-кристаллов на зародышах иодида серебра больше не использовался в технологической практике и был заменён другими более совершенными методами. Обсуждение и выводы Синтез Т-кристаллов на зародышах иодида серебра являлся одним из альтернативных методов, возникших в процессе поиска оптимальной технологии получения плоских микрокристаллов в конце 1970-х и начале 1980-х годов. Этот способ синтеза обладает рядом недостатков: · Многостадийность и необходимость иметь несколько аппаратов синтеза, · Недостаточная воспроизводимость стадии образования зародышей из-за низкой растворимости иодида серебра, · Метод не позволил синтезировать Т-кристаллы с суммарным CV менее 40%, тогда как другие позже возникшие методы позволили достигать 20% и даже 10-12% , · Не удалось достигнуть удовлетворительной кристаллографической однородности – в популяции наблюдались треугольные, шестиугольные, трапециевидные и др. формы микрокристаллов, и этот недостаток присущ применяемому методу, · Невысокий удельный съём галогенида серебра с объёма аппарата (г. Ag/мЗ), · Трудности в регулировании галогенидного состава растущих Т-кристаллов AgBr , так как концентрация и место введения иодида серебра исходно детерминированы самим методом синтеза. В начале 1980-х был найден метод прямой одностадийной контролируемой кристаллизации Т-кристаллов [2], гибкий, технологичный и экономичный, и метод синтеза Т-кристаллов на зародышах иодида серебра отошёл в историю. Несмотря на перечисленные недостатки эпитаксиального метода синтеза отечественные предприятия по настоящее время используют метод синтеза Т-кристаллов на зародышах иодида серебра для производства ряда фотографических эмульсий.