

银络合物在催化核上的还原反应*

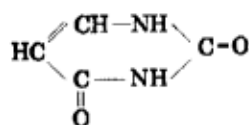
康清河 盛丽琴 孙仁德 郑德水 陈 萍

(中国科学院感光化学所, 北京 100101)

摘要 研究了尿嘧啶银络合物在胶态金属及其硫化物核上被对苯二酚还原的反应, 并以 Ag 和 Pt 电极代替催化核与对苯二酚显影剂和银络合物组成原电池作为电化学模型, 分别测定该络合物阴极反应和对苯二酚阳极反应的电流. 结果表明, 原电池的电流大小与反应速度成正比关系, 从而为物理显影电极理论提供实验依据.

关键词: 银络合物, 催化核, 物理显影

利用银盐扩散转移反转 (简称 DTR) 原理来获得影像是感光化学领域中一种特殊的成像体系, 它在照相和印刷制版中占有重要地位^[1,2]. 其中银络合物在适当的物理显影核 (催化核) 上的还原是该体系的关键所在, 但这方面的理论研究还不多. 有人曾采用 Ag^+ 离子 (而不是银络合物) 作为反应物来进行过研究^[3,4], 但由于 Ag^+ 在显影液中很不稳定, 因此大部分要在中性或酸性条件下进行, 这同实际应用条件 ($\text{pH} > 8$) 有一定的距离. 另外, 近年来很多专利^[5,6] 报导了采用环亚胺型有机化合物 (如尿嘧啶, 其结构如下) 作为银



络合剂, 它比无机盐络合剂 (如 KSCN 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 的络合速度快, 而且还原速度也快. 但对环亚胺型络合剂与 Ag^+ 形成的络合物的还原反应的规律性和机理都尚未见过文献报导.

本文采用 Ag、Pt、PdS、CoS 作为催化核, 研究尿嘧啶银络合物在碱性溶液中被对苯二酚显影剂还原反应的动力学, 并以 Ag 和 Pt 电极 (代替催化核) 与显影剂和尿嘧啶银络合物组成原电池, 分别测定该络合物阴极反应和对苯二酚阳极反应的电流曲线, 观察还原反应速度大小, 从而进一步验证电极反应机理.

1 实验部分

1.1 胶态催化核的制备:

制备条件列于表 1.

1.2 尿嘧啶银络合物的制备

在红灯下, 用聚丙烯烧杯加水 180mL 再加入 0.80g NaOH, 然后在搅拌下将 1.12g 尿嘧啶溶解于碱水中, 再慢慢加入 20mL $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 至溶液澄清透明. 将配好的溶

1993-09-26 收到初稿, 1994-01-12 收到修改稿. 联系人: 陈萍. * 国家自然科学基金资助项目

液装入聚丙烯试剂瓶中, 避光保存. 尿嘧啶在碱性水溶液中呈弱的二元酸, 可写成 H_2L , 它与 Ag^+ 可生成四种络合物 ($AgHL$, $Ag(HL)_2^-$, AgL^- , AgL_2^{3-}). 根据上述制备条件所得的尿嘧啶银络合物的主要形式为 $AgHL$ [7].

1.3 实验方法

本实验通过测定溶液的透射率 (T) 的变化, 来跟踪银络合物在胶态核上被对苯二酚还原的银量, 从而计算反应速度. 加入聚乙烯醇 (PVA) 或明胶是为了防止银的聚集沉淀. 光密度 D 的测定是在胶态金属银的最大吸收峰 410nm 处进行的.

表 1 核的制备
Table 1 Preparation of nuclei^[a]

Catalytic nuclei	PdS	CoS	Ag	Pt
Reactant	$PdCl_2$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$AgNO_3$	H_2PtCl_6
	4ml, (0.45%) ^[b]	6ml, (0.30%)	4ml, (1.00%)	4ml, (0.75%)
Precipitant	Na_2S	Na_2S	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$
	3ml, (0.27%)	2ml, (0.27%)	2.6ml, (1.00%)	3.5ml, (1.00%)
dispersing agent	PVA	PAV	Gelatin	Gelatin
	40ml, (0.40%)	40ml, (2.00%)	40ml, (0.50%)	40ml, (0.50%)

[a] 除了硝酸银为照相级外, 其它试剂为分析纯. [b] 质量分数, 下同

电化学模型实验是以银和铂为电极 (代替 Ag 、 Pt 催化核), 尿嘧啶银络合物 ($AgHL$) 和对苯二酚 (H_2Q) 溶液分别为阴、阳电解质组成原电池, 二溶液之间用 U 形的饱和硝酸钾盐桥连接. 实验采用三电极系统, 工作电极为圆盘银电极 (面积 $0.283cm^2$); 辅助电极是银或铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 通过电流曲线来研究该络合物的阴极反应和显影剂氧化的阳极反应.

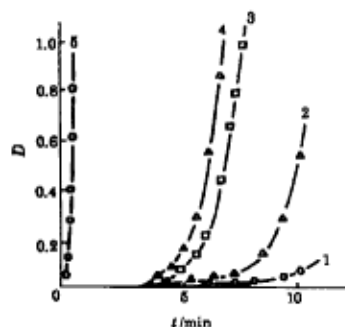


图 1 不同催化核物理显影速度的影响

Fig.1 The effect of various nuclei on the rate of physical development
1-no nuclei, 2-CoS, 3-Pt, 4-PdS, 5-Ag

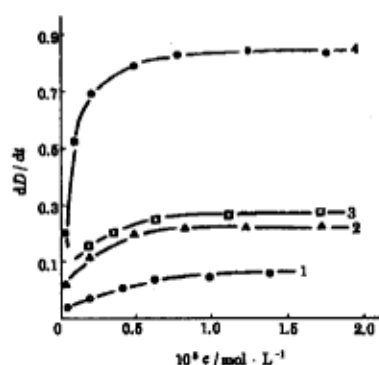


图 2 核浓度对反应速度的影响

Fig.2 The effect of concentration of nuclei on the rate of physical development
1) CoS, 2) PdS, 3) Pt, 4) Ag

2 结果与讨论

2.1 不同催化核的比较

在表 2 所示的相同实验条件及核浓度均为 $1.01 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下, 比较 PdS、CoS、Ag、Pt 四种不同的催化核之间及不加核时的反应速度, 所得结果见图 1. 从图 1 可以清楚地看到, 有核存在要比没有核时反应速度快得多; 不同的核, 对反应速度的影响也不同. 银核反应速度最快, 催化活性最高. 几种核的活性次序是: $\text{Ag} > \text{PdS} > \text{Pt} > \text{CoS}$.

表 2 实验条件

Table 2 Experimental condition (25 °C, pH=8.6)	
Component	Concentration
Gelatin	$w=0.80\%$
Silver complex	$4.34 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Hydroquinone(H_2Q)	$2.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2 反应物浓度对反应速度的影响

2.2.1 核的浓度对反应速度的影响

按表 2 的实验条件, 改变不同核的浓度, 测定 D 与 t 的关系, 然后取光密度 D 达到 0.1 时所需的时间 t 作为起始的反应速度 dD/dt . 以 dD/dt 对核的浓度作图, 可得图 2. 由图看出, 当核浓度较小时, dD/dt 随着浓度的增大而迅速上升, 但当核浓度达到 $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 曲线逐渐趋于平稳. Ag 核的浓度对 dD/dt 的影响最大, 甚至在浓度为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时就起催化作用.

2.2.2 尿嘧啶银络合物 $[\text{AgHL}]$ 浓度对反应速度的影响

改变表 2 中 $[\text{AgHL}]$ 浓度, 其它条件不变, 然后以 $-\log dD/dt$ 对 $-\log c$ 作图, 可得到正比例的线性关系 (见图 3 的曲线 2). 这个结果与硫代硫酸银络合物 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 在同样条件下的实验结果恰恰相反 (见图 3 的曲线 1). 我们认为可能 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 对核具有强吸附, 使核表面带负电荷, 阻止了对苯二酚接近核表面, 从而降低了反应速度. 而 $[\text{AgHL}]$ 吸附在核表面, 不带负电性, 因此随着浓度增大而增快. 另外, 通过溶液 $p\text{Ag}$ 的测定发现, 当 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 浓度增大时, 溶液的 $p\text{Ag}$ 也随着增大, 这表明 Ag^+ 浓度下降, 其结果是反应速度也减慢. 因此可能由于 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 不能直接被 H_2Q 还原成银, 而是先分解为银离子, 而后再从银离子还原为银原子. 这个观点与 Levenson 是一致的^[3]. 对 $[\text{AgHL}]$ 来说, 随着浓度的增大, $p\text{Ag}$ 变化很小. 因此也就不存在先分解为银离子的问题, 而是直接从 $[\text{AgHL}]$ 还原为银原子.

2.2.3 对苯二酚浓度对反应速度的影响

按表 2 的实验条件, 只改变对苯二酚的浓度, 观察反应速度的变化. 实验结果表明, 对苯二酚的浓度变化在 $0.625 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ 范围内时, 无论是哪一种核, 都随着浓度的增加反应速度加快.

2.2.4 pH 效应

按表 2 的实验条件, 改变溶液的 pH 值, 8.60, 8.78, 8.81 和 9.15, 所得结果表明, 随着 pH 升高, 反应速度增快. 这一结果是由于提高溶液的 pH 值, 有利于显影剂 H_2Q 的电离, 其过程可用 2 个连续的单电子过程加以说明: $\text{H}_2\text{Q} \rightleftharpoons \text{HQ}^- + \text{H}^+$, $\text{HQ}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Q}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Q}^{2-} \rightarrow \text{Q}^{\cdot-} + e$, $\text{Q}^{\cdot-} \rightarrow \text{Q} + e$, $2\text{Q}^{\cdot-} \rightarrow \text{Q} + \text{Q}^{2-}$, 因此 pH 越高, 越有利于反应进行^[8].

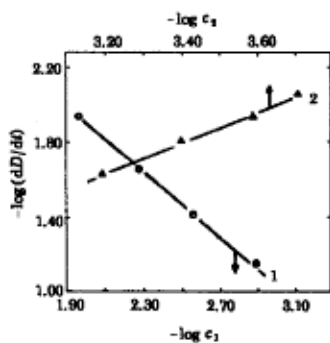


图 3 银络离子浓度与反应速度的关系

Fig.3 Relationship of the concentration of silver complex and the rate of physical development

1) $[Ag(S_2O_3)_2]^{2-}$; 2) $[AgHL]$

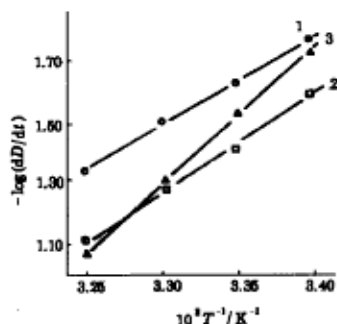


图 4 温度与反应速度的关系

Fig.4 The relationship between temperature and reaction rate

1) Ag, 2) PdS, 3) Pt

2.3 表现活化能的计算

根据 Arrhenius 公式, $K = Ae^{-E/RT}$, (以 $-\log dD/dt$ 对 $1/T$ 作图 (见图 4) 可得温度系数和表现活化能. 从图中计算表现活化能如下: $E_{Ag}=52.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{PdS}=60.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{Pt}=84.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 可以看出, 所得活化能的数据与这几种核的催化活性次序是一致的.

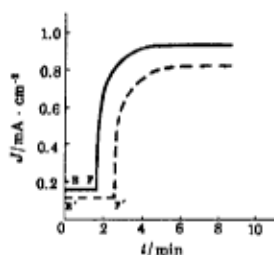


图 5 模型原电池电流密度的变化

Fig.5 The change of current density of the model cell

— Ag electrode, - - - Pt electrode
Anodic solution: $[H_2Q]=2.5\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Cathodic solution: $[AgHL]=5.0\times 10^{-4}\text{L}^{-1}$

Ag 电极所测的电流密度比 Pt 电极大; 改变溶液 pH 值, 电流密度也随着变化, pH 越高, 电流密度越大 (见表 3). 因此, 从电化学观点看, 物理显影核确实具有双重电极的性质: 一方面, 它接受对苯二酚的电子, 另一方面, 它又把电子转移给银络离子, 使 Ag^+ 还原成 Ag 原子. 这一结果为物理显影的电极理论提供了有利的实验依据.

2.4 电化学模型实验

根据物理显影的电极理论, 物理显影核 (催化核) 是一个“二重电极”, 它既是阳极又是阴极. 为了模拟此过程, 将金属电极作为物理显影核, 络合物 $[AgHL]$ 及还原剂 (H_2Q) 分别作为阴、阳电解质组成一个原电池, 测定显影过程中电流的大小 (见图 5). 从图 5 中观察到, 在阴、阳极电解池内, 未加入银络合物和对苯二酚时 (见 EF 和 E'F'), 所测得的电流极其微弱, 这一微弱电流可能是由于缓冲液所引起的“残余电流”. 而当分别加入 $[AgHL]$ 和 H_2Q 后, 电流强度有一明显突跃, 这说明, 在物理显影过程中确实存在氧化-还原电流,

催化核起到了“双重电极”的作用. 另外,

表 3 pH 对模型电池电流密度的影响

Table 3 The influence of pH on the current densities of model cell

Electrode	$c_{\text{AgHL}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{\text{H}_2\text{Q}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	$J/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
Ag	2.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}	9.6	1.22
			8.6	1.05
Pt	2.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}	9.6	1.08
			8.6	0.86

3 结论

(1) 不同种类的催化核对尿嘧啶银络合物被对苯二酚还原速度的影响是不同的。其顺序是: $\text{Ag} > \text{PdS} > \text{Pt} > \text{CoS}$ 。它们的表现活化能分别为: $E_{\text{Ag}} = 52.7 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{\text{PdS}} = 60.2 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{\text{Pt}} = 84.4 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 反应速度随尿嘧啶银络合物浓度、对苯二酚显影剂浓度以及溶液的 pH 增加而增加。

(3) 电化学模型实验证明, 催化核确实具有“双重电极”的作用, 它既是阳极又是阴极, 测得的电流强度的变化与反应速度快慢是一致的。从而为物理显影的电极理论提供一个实验依据。

参 考 文 献

- 1 Rott A, Weyde E, Photographic Silver Halide Diffusion Processes, London: Focal Press, 1972, 24
- 2 Horii S, Kanada E, Nakatani M. Improvement in or Relating to Lithographic Printing Plate. GB 2 102 382A. 1983
- 3 Levenson G I P, James T H. *J. Photogr. Sci. Eng.*, 1971, 15:42
- 4 Shuman D C, James T H. *J. Photogr. Sci.*, 1971, 21:211
- 5 Yamada S, Kanada E, Haino K. Method for Making a Diffusion Transfer Lithographic Printing Plates with Oxazolidones. US. Patent, 4 355 090. 1982
- 6 Toshiro K, Hidetoshi M, Yasuo T. Method for Making Lithographic Printing Plate. EP. 0330215A. 1989
- 7 Demember J R, Wallace F A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97:6240
- 8 Jaenicke W, Raithel H, et al. *J. Photogr. Sci. Eng.*, 1971, 15: 230
- 9 Levenson G I P. *J. Photogr. Sci.*, 1962, 10:280

The Reduction of Silver Complex on Catalytic Nuclei

Kang Qinghe Sheng Liqing Sun Rende Zheng Deshui Chen Ping
(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101)

Abstract The reduction of silver complex on different catalytic nuclei (Ag, PdS, Pt, and CoS) by hydroquinone was studied. Experimental results showed that the effect of different catalytic nuclei on the reaction rate are quite different, the sequence in the order of decreasing rate is $\text{Ag} > \text{PdS} > \text{Pt} > \text{CoS}$. It was also revealed that the reaction rate is proportional to the concentrations of the silver complex and hydroquinone. An electrochemical model cell, made up of silver or platinum electrode used as catalytic nuclei, silver complex and hydroquinone developer as electrolytes, was devised to measure the cathodic and anodic currents. Experiment showed that the change of current density measured is consistent with the rate of the reaction. This result supports the theory of physical development.

Keywords: Silver complex, Catalytic nuclei, Physical development