

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Д. ДАНКОВ и А. А. КОЧЕТКОВ

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОЯВЛЕНИЯ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ. II

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 29 I 1940)

1. В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ о механизме образования и проявления скрытого фотографического изображения была изложена теория этих явлений, базировавшаяся на принципе ориентационных и размерных соответствий кристаллических решеток исходной и конечной фаз ⁽²⁾. Находясь в согласии с многочисленными фактами, установленными различными исследователями фотографических процессов (образование скрытого фотографического изображения, его проявление восстановителями, эффект Гершеля, эффект Вейгерта и т. д.), новая теория нуждалась в структурных данных, показывающих наличие ориентационных соотношений между кристаллами бромистого и металлического серебра. В настоящей работе такие соотношения были получены и вместе с тем наблюдаены интересные явления, которые требуют особого внимания.

2. Исследование проводилось с монокристалльными пленками бромистого серебра, которые получались следующим путем. Расплавленное бромистое серебро вводилось между двумя пластинками стекла и тонкий слой расплава медленно охлаждался в электрической печи. Одна из стеклянных пластинок по охлаждении откалывалась и на поверхности второй оставалась тонкая, иногда полностью монокристалльная пленка бромистого серебра. В ряде случаев полной монокристалльности пленки не обнаруживалось, однако число монокристалльных образований на площади 1 см^2 не превышало 2—5. Поэтому всегда можно было бы найти участки, где сохранение полной регулярности строения пленки бромистого серебра легко наблюдалось.

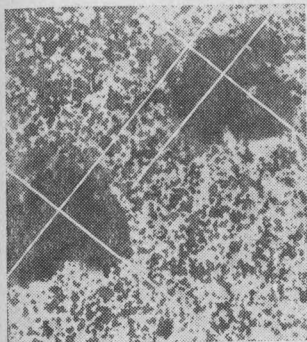
3. Для обнаружения этого нами было использовано явление анизотропии деформации кристаллического бромистого серебра. Легкие уколы тупой иглой давали в пленке вмятины, вокруг которых были видны линии деформации кристалла в виде розетки, обычно с четырьмя лепестками. При правильном строении пленки уколы в различных участках давали розетки с одинаково ориентированными лепестками. Охлаждение пленки AgBr до температуры жидкого воздуха позволяло при деформации уколом получать вместо розеток трещины по плоскостям спайности.

Наряду с этим пленки бромистого серебра были исследованы рентгенографически. Полученные по методу качания точечные рентгенограммы показали, что взятые для исследования пленки были построены регулярно. Рентгенографическое исследование пленок бромистого серебра продолжается и о них будет особое сообщение.

В настоящей работе был использован микроскопический метод, позволивший сделать существенные заключения. Микроскопическим путем (металлографический микроскоп Рейхерта «Универсаль») был установлен тип деформации и вместе с тем ориентация кристаллов бромистого серебра в целом ряде пленок. После этого пленки подвергались частичному или полному восстановлению с помощью обычного гидрохинонового проявителя.

Типичная картина, возникающая после 5-минутного восстановления (проявления) сильно засвеченной пленки бромистого серебра, показана на фиг. 1.

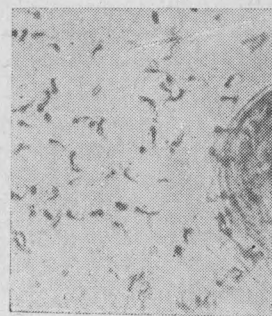
Как видно из фотографии, кристаллики серебра, обладая правильной формой, совершенно регулярно расположены по поверхности пленки. Они



Фиг. 1. Монокристалл AgBr после проявления. Белые линии указывают направления $[110]$. $\times 200$.



Фиг. 2. Монокристалл AgBr после проявления. Стрелка указывает направление $[100]$ раскола монокристалла, деформированного путем укола иглы при температуре жидкого воздуха.



Фиг. 3. Начальные стадии проявления монокристалла AgBr. $\times 1200$.

строго ориентированы относительно фигур деформации, полученных до проявления и относительно друг друга, представляя собой правильную монокристалльную мозаику. На той же фотографии показаны линиями направления, перпендикулярные плоскостям додекаэдра кристалла AgBr, т. е. направления $[110]$. Как видно из фотографии, эти линии совпадают с направлениями $[100]$, перпендикулярными плоскостям (100) кристалликов металлического серебра, возникших на поверхности монокристалльной пленки AgBr. Правильность этих выводов была проверена путем раскола монокристалльной пленки AgBr при температуре жидкого воздуха; при этой температуре пленка была настолько хрупка, что раскол происходил точно по плоскости спайности (100) и (010) . Деформация при помощи иглы вызывала образование, кроме розеток, отвечающих деформации при комнатной температуре, двух взаимно перпендикулярных трещин, совпадающих с направлениями $[100]$ и $[010]$. Один из образцов монокристалльной пленки AgBr, деформированный при температуре жидкого воздуха, был частично восстановлен обыкновенным проявителем. Микрофотография участка этого образца вблизи трещины, совпадающей с направлением $[100]$ в кристалле AgBr, дана на фиг. 2. Совершенно очевидно, что кристаллики серебра развивались таким образом, что кристаллографическая ось $[110]$ в металлическом серебре совпадала с осью $[010]$ кристалла AgBr. Такая закономерность находится в полном согласии с теоретическими взглядами, приведенными в предыдущих статьях (1 и 2). Дей-

ствительно, в согласии с тем, что параметр элементарной ячейки серебра ($a_{\text{Ag}} = 4,077 \text{ \AA}$) равен половине плоской диагонали ячейки AgBr

$$\left(\frac{D}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{2a_{\text{AgBr}}^2} = \frac{1}{2} \sqrt{2 \cdot (5,76)^2} = 4,077 \text{ \AA} \right),$$

должно иметь место идеальное соответствие между кубическими плоскостями кристаллов исходного AgBr и возникающего Ag, причем их горизонтальные кристаллографические оси образуют между собой углы в 45° . Приведенные выше фотографии иллюстрируют сказанное.

4. Представляло существенный интерес рассмотреть различные стадии восстановления (проявления монокристалльной пленки бромистого серебра). Первая стадия восстановления (одноминутная выдержка в проявителе) оказалась чрезвычайно интересной. Под микроскопом обнаружилось, что вся пленка усеяна очень маленькими кристалликами правильной формы (квадрат, ромб—в проекции). Но, будучи сам по себе правильно ограниченным, каждый кристаллик имел по одному тонкому извилистому продолжению (фиг. 3).

Истолкование явления возникновения подобных образований не может быть в настоящее время проведено исчерпывающе. Однако уже теперь можно полагать, что полученная нами картина дает новый и существенный момент в механизме развития металлических зародышей. Будучи еще очень маленьким, кристаллический зародыш не способен развиваться во всех направлениях. Он растет только в некотором одном направлении, а именно по местам нарушения кристаллической решетки (трещины по Сmealу) и, только достигнув в своем «перемещении роста» места, где кристаллическая решетка нарушена на сравнительно большой площади, зародыш развивается до размеров, отвечающих устойчивому металлическому состоянию, и дальше продолжает нормальный рост. Продолжение исследования обнаруженного нами явления позволит сделать дальнейшие более исчерпывающие заключения. Следует отметить, что кристаллики с извилистыми отростками не всегда обнаруживаются, особенно при быстром проявлении свежим проявителем.

Вторая стадия, отвечающая 5-минутной выдержке пленки бромистого серебра в проявителе, дает уже описанную выше картину дальнейшего развития маленьких кристалликов, все более и более сближающихся друг с другом.

Наконец, полное проявление приводит к встрече кристалликов и полному заполнению поверхности. Здесь необходимо ожидать искажения в первоначальном расположении кристалликов, так как переход от бромистого серебра к серебру, хотя и не связан с изменением плоских (001) решеток серебра, однако сопровождается резким изменением третьего параметра серебра ($\sim 26\%$). Несмотря на это, все же можно микроскопически обнаружить частичную ориентацию отдельных частей металлической пленки по отношению друг к другу.

5. Описанные здесь опыты убедительно подтверждают новую структурную теорию фотографических процессов. Вместе с тем они открывают новые пути к познанию деталей фотографического процесса и, способствуя установлению правильных представлений в этой области, должны привести к дальнейшему подъему в области практической фотографии.

Коллоидно-электрохимический институт
Академия Наук СССР
Москва

Поступило
29 I 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Д. Данков, ДАН, XXIV, № 8, 773 (1939). ² П. Д. Данков, ДАН, XXIII, № 6, 548 (1939).