МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СКРЫТОГО И ВИДИМОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

К. Чибисов, Москва

Нашей конечной целью было исключить голый эмпиризм, устранить мнение о невозможности исправлений во время проявления, обеспечив успех получения удовлетворительного негатива, и вообще поставить фотографию в разряд точных наук.

Хертер и *Дриффильд* (1898 г.)

Фотографическая пластинка, как в эпоху Дагерра, представляет достижение, которое может служить вспомогательным средством в научных исследованиях, но сама она не может быть предметом научного исследования.

И. Плотников (1923 г.)

Крупные успехи последних лет в области физико-химических дисциплин не могли не отразиться на развитии фотографии; действительно, за это время в теоретическом отношении сделаны значительные успехи; они касаются, главным образом, наиболее важного вопроса фотографии — теории светочувствительности и природы скрытого изображения.

Вполне естественно, что вопрос о природе скрытогизображения поставлен в связь с физико-химической интерпретацией механизма действия света на фотографическую эмульсию. Это обстоятельство является одной из причин достигнутых успехов; но главной причиной, способствовавшей развитию и углублению здесь знаний, является применение к изучению фотографических процессов достижений в технике физико-химических исследований.

Значительную роль в этом направлении сыграло применение рентгеноспектрографического метода исследования, на основе теоретических данных современной атомистики, то-есть учения о строении атомов, о природе химических сил сродства и о строении кристаллических тел. Исследование природы скрытого изображения является задачей значительно более трудной, чем исследование образования видимого изображения, так как первое известно только как способность галоидных солей фотографической эмульсии после действия света к проявлению, но не как весомое или видимое вещество. Все существующие гипотезы, пытавшиеся разъяснить механизм первичного действия света, создающего способность к проявлению, носили или физический или химический характер. Исследования последнего времени, в связи с общим развитием представлений о химических реакциях и, в частности, о фотохимических процессах, удачно объединили эти противоположные точки зрения.

Теория светочувствительности и природа скрытого изображения фотографических эмульсий

1. Давно известно, что фотографическая эмульсия составлена из мелких частичек галоидного серебра, так называемых зерен, взвешенных в желатине. Изучение таких эмульсий показало, что в большинстве случаев зерна имеют явно кристаллическое строение. В последнее время вопрос о кристаллическом строении эмульсионных зерен как со стороны их кристаллографических свойств и условий их роста, так и со стороны их внутреннего строения, был предметом широкого исследования. Было показано, что зерна галоидного серебра в фотографических эмульсиях представляют, без исключения, кристаллы правильной (кубической) системы. Вследствие своеобразных условий роста в эмульсии наблюдаются весьма различные с внешней стороны кристаллические формы зерен, как это видно из рис. 1 (таблица I). Чаще всего зерна имеют форму табличек, которые вследствие особых явлений при высыхании эмуль-

сии располагаются большей своей поверхностью параллельно поверхности слоя.

Величина эмульсионных зерен колеблется от десятых долей μ до 5 μ и даже 10 μ в диаметре; кристаллы в виде табличек имеют обычно толщину, равную $^1/_{10}$ — $^1/_{15}$ их диаметра.

Новейшие рентгенографические исследования подтвердили данные о кристаллической структуре как галоидных солей серебра в чистом виде, так и эмульсионных зерен. Этими исследованиями было показано, что хлористое и бромистое серебро имеют структуру пространственной кристаллической решетки типа NaCl, в которой ионы серебра и галоиды удерживаются вследствие равновесия электростатических сил притяжения и отталкивания и расположены в виде двух переплетающихся между собой кубических решеток с центрированными гранями таким порядком, что каждая точка простой кубической решетки занята катионом или анионом. Иодистое серебро обладает диморфизмом: оно кристаллизуется в гексагональной форме с пространственной решеткой типа ZnO и CdS и в кубической — с решеткой типа алмаза или ZnS. В случае гексагональной формы, устойчивой при низких температурах, ионы противоположных знаков располагаются в виде плотноупакованных гексагональных решеток, которые совершенно одинаково переплетаются, так что каждый ион окружен четырьмя с противоположным знаком. Кубическая форма является устойчивой выше 146°, эта температура является точкой перехода.

Метод рентгеновского анализа показал, кроме того, что и в тех случаях, когда эмульсионные зерна не имеют явно выраженной кристаллической формы, как это наблюдается в случае таких мелкозернистых эмульсий, как эмульсии Липпмана, они все же имеют внутреннее строение, отвечающее кристаллу.

Особенный интерес для понимания фотохимической природы эмульсионных зерен представляет изучение смешанных кристаллов бромистого и иодистого серебра, Ag (Br, I), так как в большинстве случаев негативные фотографиче-

ские эмульсии содержат иодистое серебро в количестве от 1 до 10%. Однородные кристаллы образуются при условии содержания в смеси иодистого серебра не свыше 32 *мол* %, что было показано путем исследования электрических потенциалов смесей и спектров избирательной чувствительности иодобромистых эмульсий и было подтверждено рентгеновским анализом. Смешанные кристаллы Ag (Br, I) образуют решетку, как у чистого бромистого серебра, причем атомы иода распределяются в узлах решетки между атомами брома по закону случая; размеры элементарного куба в смешанном кристалле несколько увеличены в сравнении с размерами для чистого бромистого серебра и тем больше, чем больше содержание AgI в кристалле. Одной из характерных особенностей смешанных кристаллов Ag (Br, I) является наличие у них оптической аномалии (двойное лучепреломление), которая стоит в связи с внутренним напряжением в кристалле вследствие деформации пространственной решетки.

2. Зерна галоидного серебра, составляющие одну эмульсию, большей частью сильно отличаются друг от друга своими размерами. Распределение зерен по величинам является одной из важных характеристик для объяснения фотографических свойств галоидосеребряных эмульсий, так как эти свойства следует рассматривать как сумму или интеграл вероятности очень большого числа элементарных чувствительностей отдельных зерен.

Зависимость между светочувствительностью и размерами зерен носит по существу статистический характер в том смысле, что одиночные большие зерна вовсе не обязательно должны обладать большей светочувствительностью по сравнению с зернами малых размеров, но при общем подсчете наблюдается, что для одной эмульсии светочувствительность растет с увеличением размеров зерен. Эта зависимость осложняется тем обстоятельством, что в случае иодобромосеребряных эмульсий зерна различных размеров имеют неодинаковый количественный состав, а именно зерна больших размеров содержат большее количество иодистого серебра. Нужно, однако, заметить, что зависимость свето-

чувствительности от размеров зерен определяется не только количественным различием в составе зерен различной величины, так как подобная же зависимость наблюдается и в случае чистых бромосеребряных эмульсий, но другими, более существенными для светочувствительности, причинами.

3 Благодаря работам целого ряда исследователей, особенно за последнее десятилетие, вполне доказано, что процесс проявления зерен, подвергнутых короткому освещению, начинается с отдельных точек, так называемых центров проявления. Картина начальной стадии этого процесса аналогична тому, что наблюдается при видимом фотохимическом разложении зерна, то-есть восстановление галоидного серебра в процессе проявления, так же как под действием сильного света начинается не равномерно по всему зерну, а лишь в некоторых дискретных точках, распределенных по закону случая. Центры проявления отнюдь не образуются под влиянием только проявляющего раствора, они присутствуют в зерне до его действия, возникая в результате фотохимической реакции на ранее существующих сенсибилизирующих ядрах, наличие которых на поверхности зерна подтверждается разрушением их, а следовательно и общей светочувствительности, некоторыми окислителями. Путем подсчета центров проявления и проявленных зерен установлено, как предельное условие, что среднее число центров пропорционально поверхности зерна; следовательно, и вероятность получения зерном способности к проявлению зависит также от поверхности его. Не следует, однако, придавать слишком большого значения этому обстоятельству, так как оказывается необходимым допустить существование дифференциального распределения светочувствительности на поверхности зерен, которое не находится, повидимому, в прямой зависимости от размеров зерен. Природа этого последнего элемента светочувствительности, возникающего вследствие присутствия на поверхности зерна ядер в виде включений инородного вещества, и выявляется главным образом при образовании скрытого изображения. Применением чрезвычайно оригинального статистического

приема Сведберг доказал, что центры проявления расположены на поверхности зерна.

Приведенные фактические данные, вместе с некоторыми явлениями химического воздействия на эмульсионные зерна, и выдвинули предположение, что зерна обладают известного рода неоднородностью в своем строении и что эта неоднородность и есть одна из основных причин большой светочувствительности их. Неоднородность эмульсионного зерна, как было указано выше, объясняется тем, что в его пространственную кристаллическую решетку, составленную из ионов Ag^+ и Br^-, включено в ничтожных количествах инородное вещество. Эти включения играют роль сенсибилизирующих ядер, около которых сосредоточивается как действие света, так и действие химических агентов. Включение постороннего вещества в пространственную кристаллическую решетку зерна должно осуществляться во время созревания эмульсии, когда оформляются ее фотографические свойства, путем синкристаллизации галоидного серебра с веществом, составляющим ядра. Измененные светом ядра и образуют затем центры проявления, от которых начинается процесс восстановления галоидного серебра до металлического; следовательно, они играют роль затравки для начала химического восстановления, как это часто наблюдается и в случае других физико-химических явлений. Для химического проявления имеют значение лишь центры, расположенные на поверхности зерна или очень близко к ней и, следовательно, соприкасающиеся с проявляющим раствором. В связи с этим обычная светочувствительность эмульсии также должна определяться ядрами, расположенными на поверхности зерен.

4. Хорошо известно, какое огромное значение в фотографическом производстве играет желатина в отношении свойств изготовляемой эмульсии. Поэтому были все основания видеть причину образования ядер именно в желатине. Желатина, как коллоидная среда, играет в процессе приготовления фотографической эмульсии роль двух основных функций: 1) она регулирует рекристаллизацию или рост индивидуальных зерен и 2) независимо от этого, она

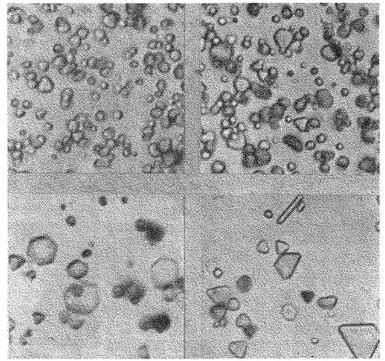

Рис. 1. Микрофотографии эмульсионных зерен (лин. увелич. 2500 ×)

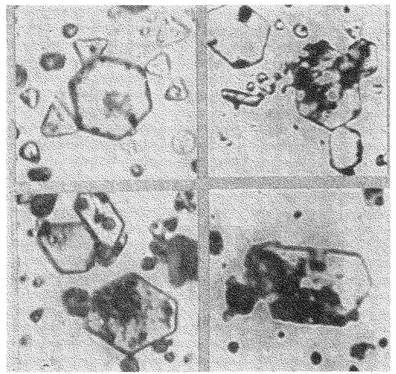

Рис. 4. Микрофотографии эмульсионных зерен, подвергнутых фотохимическому разложению (лин. увелич. 3000 ×)

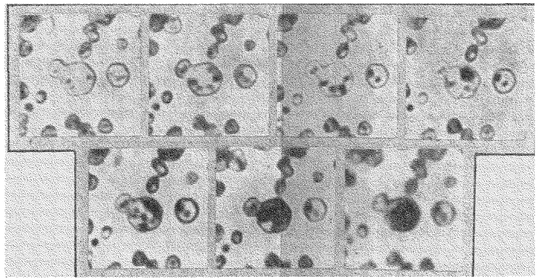

Рис. 5. Геометрически закономерное фотохимическое разложение эмульсионного зерна (фотографирование производилось через каждые 15 мин. освещения (лин. увелич. 2500 ×).

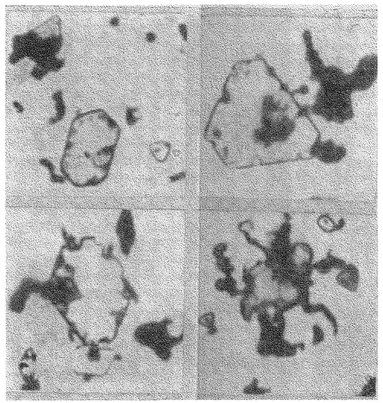

Рис. 6. Отдельные моменты проявления нормально освещенных эмульсионных зерен (лин. увелич. 3300 ×)

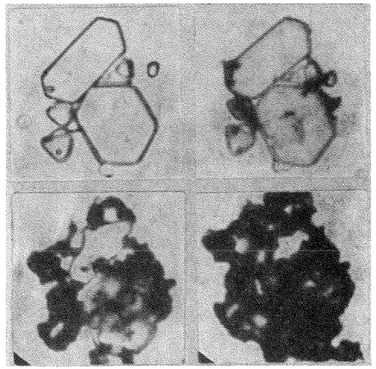

Рис. 7. Последовательные стадии проявления нормально освещенных эмульсионных зерен (фотографирование производилось через каждые 3 мин. проявления (лин. увелич. 3300×)

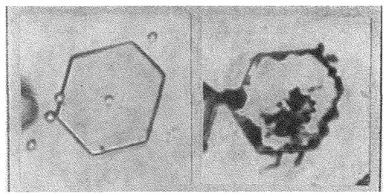

Рис. 8. Образование „протуберанцев" металлического серебра при фотохимическом разложении эмульсионного зерна (1 — зерно, нормально освещенное и обработанное разведен. проявителем; 2 — после дополнительного сильного освещения)

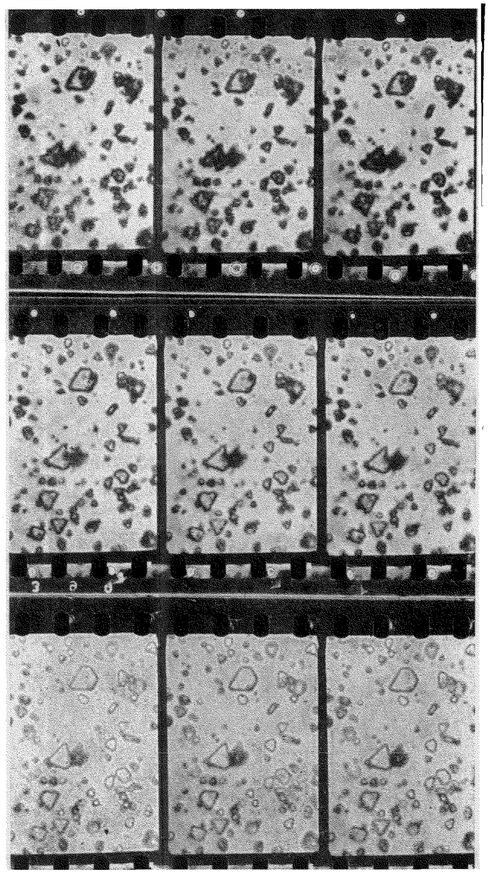

Рис. 9. Киномикрофотография процесса проявления эмульсионных зерен (увеличение с отдельных кадров; лин. увеличен. на кадре 800 ×)

увеличивает светочувствительность зерен, вызывая образование ядер на их поверхности. Вопрос о химической природе тех следов инородного вещества, которое составляет ядра в эмульсионных зернах, представляет огромное значение не только для теории светочувствительности, но также для производства. Пока состав ядер оставался неопределенным, все добытые и описанные выше результаты представляли скорее лишь рабочую гипотезу. Наиболее ранним было предположение, что в зернах находятся ядра металлического серебра, которое образуется во время созревания фотографической эмульсии, вследствие восстановления желатиной небольших количеств галоидного серебра. Эта возможность нашла себе подтверждение и в последнее время, поэтому это предположение теперь не является простой гипотезой.

Вейгерт и Люр, применяя электрометрический, весьма точный количественный метод, позволяющий учитывать следы металлического серебра, определяли количество этого металла, способное переходить в азотнокислый раствор в неэкспонированной эмульсии. Количество металлического серебра, определенное в четырех различного сорта пластинках, колеблется от 1,82 до $2{,}68 \cdot 10^{-4}$ *мг* на 1 *см*^{2}. Определение металлического серебра в различные стадии созревания фотографической эмульсии показало, что количество его возрастает с продолжительностью процесса созревания. Указанные авторы, кроме того, показали, что обработка эмульсии раствором окислителя (раствором персульфата калия), вызывающим понижение светочувствительности, уменьшает также количество свободного металлического серебра в эмульсии.

Однако, гораздо более важное значение в направлении увеличения светочувствительности играют, повидимому, ничтожные примеси в желатине некоторых органических сернистых соединений, которые, вступая в химическое взаимодействие с галоидным серебром, образуют ядра сернистого серебра. Этот вопрос получил сравнительно полное разрешение лишь в последние годы, благодаря поставленным Шеппардом в широком масштабе работам в лабораториях Компании Истмен-Кодак. Для выяснения хими-

ческой роли желатины в процессе созревания эмульсии прежде всего было необходимо разработать метод, при помощи которого это влияние можно отличить от ее коллоидной функции в смысле регулирования рекристаллизации эмульсионных зерен. При помощи разработанного статистического метода учета количественного распределения зерен по величинам было показано, что на различных сортах желатины могут быть приготовлены фотографические эмульсии, которые при практически одинаковом распределении зерен по величинам будут иметь весьма различную светочувствительность, то-есть желатина может обладать в фотографическом отношении различной степени активностью. В результате многолетней работы выяснилось, что сенсибилизирующую роль в желатине играет аллилгорчичное масло (аллил-изотиоцианит $CH_2 = CH.CH_2.NCS$), находящееся в количестве 1 весовой части на 300 000 — 1 000 000 весовых частей активной желатины.

5. Аллил-изотиоцианит сам не вступает в реакцию с галоидным серебром, так как он нерастворим в воде; но изотиоцианиты легко вступают в реакцию с аммиаком и первичными аминами с образованием тиокарбамидов согласно следующей схеме:

$$R.N=C=S + NH_3 \rightarrow C\begin{matrix} \diagup NH.R \\ = S \\ \diagdown NH_2. \end{matrix}$$

Подобные условия имеют, повидимому, место и при изготовлении фотографической эмульсии; поэтому естественно возникло предположение, что непосредственно сенсибилизирующее действие оказывает аллилтиокарбамид, т. е. аллилтиомочевина или тиозинамин:

$$CS\begin{matrix} \diagup NH.C_3H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

Поставленные опыты вполне подтвердили это предположение.

Таким образом, для явления фотографической сенсибилизации основное значение имеет группа $\begin{matrix} N\ldots \\ \diagup \\ C=S \\ \diagdown \\ N\ldots \end{matrix}$, где атом серы присоединен двойной связью. Сернистые соединения, в которых сера занимает иное положение, как например, меркаптаны, тиоэфиры, сернистые гетероциклические соединения, не обладают сенсибилизирующим действием.

Несмотря на сенсибилизирующую способность, тиозинамины не входят, однако, в состав ядер, которые представляют включения сернистого серебра, образующегося в результате следующих химических реакций:

1) аллил-изотиоцианат переходит в аллилтиокарбамид:

$$C_3H_5 . NCS + NH_3 \rightarrow \begin{matrix} NH . C_3H_5 \\ \diagup \\ C=S \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix} \quad ;$$

2) аллилтиокарбамид вступает в реакцию с галоидным серебром с образованием промежуточного комплексного соединения состава:

$$Ag\,X\ .\ \begin{matrix} NH . C_3H_5 \\ \diagup \\ CS \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix} \quad ,$$

(где $X = Cl, Br, J$);

3) промежуточное комплексное соединение в щелочной среде распадается с образованием Ag_2S.

Промежуточное комплексное соединение указанного состава действительно было выделено для хлористого, бромистого и иодистого серебра и было также показано микрофотографическим путем, что образование ядер сернистого серебра имеет место в дискретных точках зерна, чему способствует образование промежуточных соединений.

Степень светочувствительности зависит от количества тиозинамина, прибавляемого в эмульсию в качестве хими-

ческого сенсибилизатора; а именно, существует оптимальная концентрация, при которой получается наибольшая светочувствительность; дальнейшее прибавление тиозинамина, наоборот, ведет к падению светочувствительности и увеличению вуали, что связано, с одной стороны, с чрезмерным увеличением размеров ядер, при наличии которых зерна делаются способными к проявлению без светового воздействия на них; с другой же, с увеличением числа ядер в отдельных зернах, что, в свою очередь, создает известного рода конкуренцию в отношении распределения фотохимической работы при образовании скрытого изображения.

6. Сущностью проблемы образования скрытого изображения является в настоящее время вопрос о том, каким образом сенсибилизирующие ядра в зернах облегчают фотохимический процесс.

Если существование ядер металлического и сернистого серебра или того и другого вместе, как это предполагают Клерк, Уайтман и Квирк, можно считать вполне доказанным, то роль их при образовании скрытого изображения остается еще не вполне разъясненной.

Прежде всего необходимо указать, что ядра имеют значение лишь для обыкновенных световых лучей (видимых и ультрафиолетовых), но не для рентгеновских лучей и потока α-частиц, что является весьма характерным для понимания фотохимической роли ядер. Рентгеновские лучи в одном кванте и отдельные α-частицы сообщают зерну количество энергии, достаточное для освобождения такого числа атомов серебра, которые вместе дают необходимых размеров центр проявления; в таком случае чувствительность по отношению к этой энергии не будет зависеть от присутствия ядер в зерне, что подтверждается экспериментально в опытах сравнительного применения малочувствительных и высокочувствительных эмульсий и влияния десенсибилизации окислителями по отношению к действию α-частиц и рентгеновских лучей. Образование скрытого изображения под влиянием α-частиц, или рентгеновских лучей происходит, повидимому, в результате той же основ-

ной фотохимической реакции, какая имеет место при действии обыкновенного света. Квант рентгеновского излучения должен быть поглощен одним атомом брома в эмульсионном зерне; это поглощение осуществляется одним из внутренних электронов атома, который вследствие этого выбрасывается за пределы атома со скоростью, определяемой количеством энергии кванта. Освобожденный электрон при столкновении с другим атомом вызывает образование нового кванта рентгеновского излучения с несколько уменьшенным запасом энергии. С другой стороны, замещение выброшенного электрона другим из ближайшей внешней электронной оболочки вызывает явление флуоресценции рентгеновского излучения. Подобная многократная деградация энергии, протекающая в согласии с принципом сохранения энергии и количества движения, приводит в конечном счете к образованию нескольких сотен квантов ультрафиолетового излучения в области обычного поглощения бромистого серебра, которые и образуют, повидимому, такое же число атомов серебра.

7. Для объяснения механизма образования скрытого изображения и роли сенсибилизирующих ядер чрезвычайно важным является рассмотрение фотохимического разложения с точки зрения фотоэлектрического эффекта. На основании представлений о строении галоидных солей серебра как гетерополярных решеток, сначала Фаянс, а затем независимо от него Шеппард и Тривелли в 1921 г. высказали предположение, что элементарный фотохимический процесс заключается в освобождении под влиянием света валентного электрона иона брома, который, переходя к иону серебра, превращает его в нейтральный атом; таким образом, элементарный процесс представляется в следующем виде:

$$Br^- + h\nu = Br + \Theta;$$

$$Ag^+ + \Theta = Ag;$$

$$2\,Br = Br_2.$$

Следовательно, для доказательства справедливости этого представления необходимо прежде всего установить парал-

лелизм между первичным фотохимическим процессом и фотоэлектрическими свойствами галоидных солей серебра. Давно известно, что галоидосеребряные соли показывают как внешний фотоэлектрический эффект, заключающийся в полном освобождении электронов, так и фотопроводимость или внутренний фотоэффект вследствие увеличения подвижности электронов внутри пространственной кристаллической решетки под действием света. Так как галоидные соли серебра, с одной стороны, не обнаруживают внешнего фотоэлектрического эффекта под действием света с длиной волны большей $\lambda = 300\ m\mu$, с другой же—обладают фотохимической активностью в лучах видимой части спектра, то, следовательно, внешний фотоэффект не может являться причиной образования скрытого изображения, то-есть для первичного фотохимического процесса не является обязательным полное освобождение электронов.

Явление фотопроводимости галоидных солей серебра было предметом исследования нескольких авторов, среди которых особенно ценные результаты в смысле объяснения механизма химического действия света при образовании скрытого изображения получили Кобленц и Той. Из сравнения спектрального распределения фотопроводимости галоидных солей серебра с фотопроводимостью галоидных солей других металлов (таллия, свинца, ртути), полученного в исследовании Кобленца, видно, что в различных гетерополярных солях, светочувствительным ионом который освобождает электрон, является анион, то-есть ионы галоидов. Фотопроводимость, измеренная названным автором для иодистого таллия в температурном интервале от 23°C до —60°C, оказывается практически независимой от температуры, также как и светочувствительность в смысле образования скрытого изображения. И, наконец, Той в своем исследовании показал, что светочувствительность в смысле увеличения фотопроводимости в очень тонком поверхностном слое (толщиной 1—3 μ) кристалла бромистого серебра быстро возрастает с уменьшением длины волны до $\lambda = 360\ m\mu$. В таких тонких слоях спектральное распределение относительного фотографического эффекта, относительной вели-

чины фотопроводимости и светопоглощения при равной падающей энергии оказывается почти одинаковым. Все эти факты указывают на большую вероятность предположения, что механизм первичной стадии фотографического процесса аналогичен механизму возникновения фотопроводимости.

8. Для дальнейшего выяснения связи между фотохимическим процессом и фотоэлектрическим эффектом Шеппард и Ванзелов недавно предприняли подробное исследование эффекта Беккереля, заключающегося в появлении фотопотенциалов на электродах, состоящих из металлического серебра и галоидной соли серебра опущенных в электролит; в опытах указанных авторов фотоэлемент наполнялся раствором KBr, насыщенным AgBr, и помещался в термостат. Если оба электрода затемнены, то разность потенциалов практически равна нулю; при освещении одного из электродов немедленно появляется разность потенциалов, причем в первую секунду освещения наблюдается значительная отрицательная разность, переходящая при дальнейшем освещении в положительную. Своеобразный вид кривой, показывающей рост разности потенциалов со временем, без наличия инерции в эффекте, влияние толщины слоя AgBr, влияние свободного брома и акцепторов брома, вводимых в электролит, на ход кривой,—все вместе указывает, что наблюдаемый эффект можно рассматривать как результат одновременного освобождения электронов и образования атомов брома. Существование максимального отрицательного эффекта и последующий переход его в положительный можно объяснить следующим образом: при освобождении электронов из поверхностного слоя кристалла Ag^{+} Br^{-} в нем образуется положительный объемный заряд вследствие остающихся ионов Ag^{+}, который и вызывает обратное притяжение электронов; поэтому после первоначального притока электронов к серебряному электроду постепенно наступает обратное движение их, вследствие чего отрицательная разность потенциалов уменьшается сначала быстро, а затем все медленнее, по мере приближения к некоторому подвижному равновесию. В этом процессе происходит не только нейтрализация ионов серебра, но и фото-

химически освобожденные атомы брома обратно соединяются с атомами серебра, что понижает положительную разность потенциала; образующиеся при этом ионы брома будут снова подвергаться вторичному фотолизу; этим и объясняется наличие квази-стационарного потенциала, представляющего результирующую его положительного и отрицательного значений. Приведенные результаты дают основание заключать, что внешний фотоэлектрический эффект, фотопроводимость (внутренний фотоэффект) и фотохимический процесс в бромистом серебре начинаются под влиянием света одновременно, то-есть в результате одного и того же первичного потрясения.

9. Для объяснения элементарного фотохимического процесса, помимо приведенного выше предположения, может быть выдвинута и другая точка зрения, а именно: есть основание допускать, что элементарный фотохимический процесс протекает по следующей схеме:

$$Ag^{+}Br^{-} + h\nu \rightleftarrows (AgBr) \rightarrow (Ag) + (Br).$$

Эта схема основана на последних исследованиях механизма элементарных фотохимических процессов, принадлежащих, главным образом, Франку и его сотрудникам. Согласно этим исследованиям возможна оптическая диссоциация молекул, поглощающих свет. Это значит, что молекула, в результате поглощения светового кванта, может распадаться без последующего соударения, которое одно время считалось необходимым условием распада. Характер продуктов распада, между прочим, определяется природой химической связи. Если молекула гомеополярна, то, как показал Франк, она распадается на атомы, из которых один находится в нормальном, а другой — в возбужденном состоянии. Наоборот, гетерополярная (или, точнее, — ионная) молекула всегда распадается на нормальные невозбужденные и незаряженные атомы. Механизм этого распада в случае атомных (гомеополярных) молекул, по Франку, состоит в том, что в результате поглощения электрон совершает квантовый перескок, вследствие чего получается возбужденная молекула; если, кроме того, под

влиянием этого возбуждения связи в молекуле ослабеют, то собственные колебания ядер, возникающие в результате смещения положения равновесия в возбужденной молекуле, могут разорвать связи; молекула диссоциирует, причем в одном из получающихся атомов электрон окажется на некоторой возбужденной орбите. Таким образом диссоциация приведет к распаду на нормальный и возбужденный атомы. В случае же ионной (гетерополярной) молекулы квантовый перескок состоит в переходе электрона от аниона к катиону. В этом случае связи, естественно, резко ослабляются и молекула легко может быть разорвана собственными колебаниями, причем в результате распада получаются нормальные, т. е. невозбужденные атомы, а не ионы.

Исследование спектров галоидных солей серебра в парообразном состоянии, произведенное Франком и Куном, показало, что в этих спектрах имеются сплошные области абсорпции, которые и указывают на наличие процессов оптической диссоциации. Однако, распад этот, по Франку и Куну, отвечает образованию атома галоида в возбужденном состоянии, т. е. свидетельствует о том, что молекулы галоидо-серебряных солей в газообразном состоянии являются молекулами атомными, а не ионными. Это обстоятельство, как полагают указанные авторы, может быть согласовано с представлением о том, что в твердом состоянии галоидно-серебрянные соли образуют ионную решетку: при переходе в газообразное состояние молекула освобождается от влияния окружающих молекул, что влечет за собою такое перераспределение зарядов, при котором изменяется характер связей. Если же решетка носит ионный характер, то при оптической диссоциации должен происходить переход электрона от аниона к катиону, т. е. освобождение атомного серебра должно происходить по указанной выше схеме.

При протекании элементарного фотохимического процесса, по схеме изложенной в §§ 7 и 8, то-есть при наличии внутреннего фотоэлектрического эффекта, казалось бы, возможна только оптическая сенсибилизация, заключающаяся в смещении длины волны, способной освобождать электрон,

и являющаяся по существу фотохимической сенсибилизацией. Процесс, выражаемый второй схемой, более способен, повидимому, к фотографической сенсибилизации в смысле уменьшения энергии при той же длине волны, делающей зерно способным к проявлению. Шеппард, выставивший приведенные соображения, предполагает, что фотографическая сенсибилизация возможна только путем концентрирования фотопродукта около включенных в зерна ядер, так как он считает, что, в отсутствии явной оптической сенсибилизации, абсолютное увеличение количества фотохимически образующегося продукта на единицу поглощенной энергии, в случае эндотермической реакции, является невозможным. Быстрое концентрирование продукта реакции, то-есть атомов серебра около ядра устраняет возможность обратной и вторичных реакций, так как в отсутствии сенсибилизирующих ядер при действии обыкновенного света образуются индивидуальные атомы, имеющие очень мало шансов на продолжительное существование: они могут легко рекомбинировать, а также, как предположил Клерк, пептизироваться проявляющим раствором. Только в случае рентгеновского излучения при наличии квантов большой мощности многие сотни атомов серебра, образующихся в результате действия одного кванта, успеют конденсироваться и образовать собственную решетку в виде достаточных размеров ядра, которое и явится центром проявления.

10. Механизм концентрирования и рост ядра до размеров центра проявления можно представлять следующим образом. Включение в пространственную кристаллическую решетку сенсибилизирующего ядра, состоящего из инородного вещества, вызывает определенную ориентировку и деформацию атомов или ионов на границе раздела между двумя фазами; следовательно, они определенным образом дезориентированы по отношению к собственной решетке; в ионе галоида появляется, повидимому, значительная асимметрия и сильный электрический момент, так как избыточный электрон притягивается ионом серебра в одном направлении, а остальная часть иона в другом направлении решеткой сенсибилизирующего ядра. Деформирующее дей-

ствие ядра должно распространяться, постепенно уменьшаясь, на некоторое небольшое расстояние, и может быть изображено, по Шеппарду, в виде следующей схемы (рис. 2), показывающей поперечное сечение кристалла в месте нахождения сенсибилизирующего ядра; в этой схеме сплошными линиями обозначены эквипотенциальные области

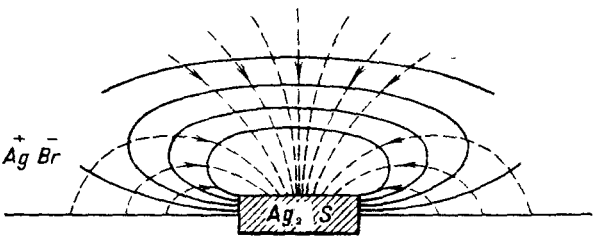

Рис. 2. Распределение натяжения вокруг сенсибилизирующего ядра.

дезориентирования решетки; пунктирными — направления градиента потенциала. Шеппард предполагает далее, что поглощенная энергия в кристалле стремится передвинуться вдоль градиентов потенциала к поверхности раздела между решеткой галоидной соли серебра и сенсибилизирующего ядра и произвести там квантовое превращение; если поглощение света связано с превращением иона брома в возбужденное состояние, то для гипотезы Шеппарда безразлично, происходит ли освобождение электрона и переход его к иону серебра сразу, или возбуждение под влиянием поглощенной энергии передается в виде тока смещения от иона к иону, пока не достигнет границы раздела, где и выделяется атом серебра. Взгляд Шеппарда находится в согласии с некоторыми фактами гетерогенного катализа.

11. Если допустить, что сенсибилизирующее ядро состоит из металлического серебра, находящегося в контакте с сернистым, то, очевидно, приходится считать светочувствительной следующую гетерогенную систему:

$$Ag — AgBr — Ag_2S.$$

При возникновении внутреннего фотоэлектрического эффекта металлическое серебро может играть роль катода, сернистое серебро—анода, а бромистое — будет являться твердым электролитом. Таким образом, по этой гипотезе, предложенной Тривелли, сенсибилизирующее ядро будет представлять гальваническую пару, которая под действием света, когда галоидное серебро обладает фотопроводимостью, будет производить настоящий фотоэлектролиз галоидной соли. В указанной системе элементарный фототок будет происходить от анода — Ag_2S к катоду — Ag, не

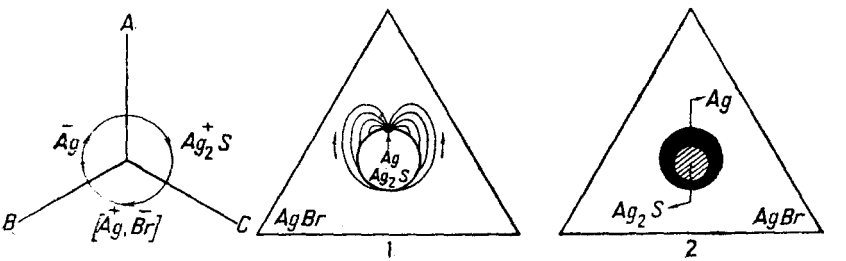

Рис. 3. Механизм образования скрытого изображения согласно гипотезе Тривелли.

выходя за пределы зерна, в результате чего катионы серебра будут устремляться к катоду, обволакивая постепенно включение сернистого серебра, как это изображено на прилагаемой схеме (рис. 3), и увеличивая сенсибилизирующее ядро до размеров центра проявления. Возможно, что параллельно фотоэлектролизу галоидной соли идет также разложение сернистого серебра, входящего в состав сенсибилизирующего ядра; последнее предположение согласуется с результатами исследования Тубанда и Гедике, которые показали, что сернистое серебро ведет себя как проводник второго рода, то-есть представляет твердый электролит, в котором подвижными являются катионы. Поэтому фотоэлектрический ток, проходящий через сернистое серебро, должен вызывать диссоциацию последнего и перемещать ионы серебра к катоду, при этом ионы серы, теряя свой заряд, остаются на своих местах в пространственной решетке. Это предположение подтверждается тем обстоятель-

ством, что десенсибилизация путем действия окислителя (№ 20 раствора хромовой кислоты) является более эффективной для эмульсии, подвергнутой предварительному освещению, по сравнению с той же эмульсией без предварительного освещения. В последнем случае после действия окислителя, растворяющего прежде всего металлическое серебро, сенсибилизирующие ядра из оставшегося сернистого серебра незначительно изменят свои первоначальные размеры, и поэтому светочувствительность эмульсии будет больше, чем после действия окислителя в случае предварительного освещения. Совместное образование металлического серебра в контакте с сернистым можно представлять таким образом, что восстановление галоидной соли серебра во время созревания идет легче в местах образовавшихся нарушений в пространственной кристаллической решетке зерна, вследствие первоначального образования включений Ag_2S. Гипотеза Тривелли, заслуживающая безусловного внимания, не объясняет, однако, сенсибилизирующего действия ядер одного металлического или сернистого серебра; она затрагивает скорее следующую стадию механизма образования скрытого изображения в случае присутствия в зерне сенсибилизирующих ядер сернистого серебра после того как фотохимически выделилось некоторое количество металлического серебра. Поэтому она не исключает основной гипотезы Шеппарда, дополняя ее, так как важнейшее значение сенсибилизирующих ядер заключается, повидимому, в создании деформации в решетке и в ориентировании элементарного фотохимического процесса в зерне. Очень вероятно, что эффект повышения светочуствительности путем предварительного короткого освещения может быть также объяснен образованием элементарных гальванических пар, вследствие фотохимического выделения металлического серебра в контакте с первонечальными ядрами сернистого серебра. Поэтому можно ожидать, что эффективность предварительного освещения будет значительнее в эмульсиях с большим количеством зерен, сенсибилизированных ядрами сернистого серебра.

12. Наличие ионной деформации около поверхности раз-

дела между бромистым серебром и сенсибилизирующим ядром теоретически должно вызывать смещение порога светочувствительности в сторону области спектра с более длинными волнами; это обстоятельство является некоторым затруднением по отношению к гипотезе ориентирования фотохимического процесса и конденсирования металлического серебра около сенсибилизирующих ядер. Однако, Шепард считает, что основной особенностью сенсибилизации путем дискретного включения инородного вещества в пространственную решетку является то, что эта сенсибилизация может иметь характер не только фотографической сенсибилизации, то-есть вызывать более быстрое уплотнение фотохимически образующихся атомов серебра и тем самым препятствовать этим атомам обратно рекомбинировать с галоидом, но также и оптической сенсибилизации, смещая порог или изменяя распределение спектральной чувствительности, — все зависит только от степени дисперсности сенсибилизирующих ядер. Если эмульсионное зерно содержит большое число распределенных по поверхности высоко дисперсных ядер металлического или сернистого серебра, то, вследствие относительно увеличенного количества сильно деформированных ионов, эффект оптической (фотохимической) сенсибилизации будет соответственно больше, тогда как эффект концентрирования уменьшится вследствие своего рода конкуренции большого числа сенсибилизирующих ядер. В пределе при наличии почти атомной или молекулярной дисперсности ядер будет наблюдаться явление фотоэлектрического эффекта в области частот собственного поглощения распределенного по поверхности постороннего вещества. Наоборот, при малом числе крупных ядер эффект концентрирования фотохимически образующихся атомов серебра и рост ядер до размеров центра проявления будет доминирующим, так как около таких ядер будет наблюдаться большая область ионной деформации, а уменьшенное соревнование обусловит более быстрый рост ядер.

13. Приведенное объяснение роли сенсибилизирующих ядер является очень важным, так как оно примиряет, до

известной степени, две противоположных точки зрения на вопрос о том, допускает ли присутствие ядер в эмульсионных зернах абсолютное увеличение количества фотохимически разлагаемого галоидного серебра квантом поглощенной энергии, или нет.

Той склоняется к утвердительному ответу, так как считает, что сенсибилизирующие ядра сами светочувствительны. Шеппард, наоборот, основываясь на законах квантовых превращений энергии, придерживается противоположного взгляда и приписывает ядрам лишь ориентирующее элементарный фотохимический процесс значение и роль центров коагуляции. Гипотеза о зависимости поведения сенсибилизирующих ядер от степени их дисперсности, примиряющая обе точки зрения, кажется нам весьма вероятной и может быть подтверждена в известной мере экспериментальными данными. Франкенбургер в своем исследовании о спектральной чувствительности бромистого серебра и влияния на нее адсорбированных веществ показал, что бромистое серебро при избытке $AgNO_3$ обнаруживает значительное смещение порога чувствительности в сторону красных лучей (к $\lambda > 620$ $m\mu$, тогда как в случае чистого AgBr порог чувствительности лежит между $\lambda = 435$ $m\mu$ до $\lambda = 410$ $m\mu$); автор исследования объясняет это тем, что адсорбированные ионы серебра на поверхности решетки AgBr являются из электростатических соображений более активными акцепторами электронов, чем поверхностные ионы серебра, собственно принадлежащие бромистому серебру. Адсорпция OH^--ионов также влияет на смещение порога чувствительности, но в этом случае получается другая светочувствительная система, так как электрон передается иону серебра, повидимому, не от иона брома, а от другого аниона (OH^- или O^{--}).

14. В исследовании об эталонном источнике света для сенситометрии, доложенном Комиссией Американского оптического общества на VI Международном фотографическом конгрессе (Париж, 1925 г.), имеются весьма интересные данные, могущие также служить подтверждением рассмотренной гипотезы. Как известно, величина светочувстви-

тельности, определяемая соответствующим методом, зависит от примененного источника света, то-есть от спектрального состава испускаемого им потока лучистой энергии, который в свою очередь, определяется цветной температурой источника. Если применять источники с высокой и низкой цветной температурой, то особенно сильные расхождения получаются на эмульсиях, содержащих оптические сенсибилизаторы, то-есть адсорбированные эмульсионными зернами фотохимически активные красители; введение таких красителей в фотографическую эмульсию вызывает значительное изменение спектральной чувствительности, так как присутствие адсорбированных молекул на поверхности зерна обусловливает возникновение фотоэлектрического эффекта в спектральной области, соответствующей собственной полосе поглощения красителя. Но оказывается и обыкновенные эмульсии, имеющие естественную цветочувствительность в голубых, синих и фиолетовых лучах, а также в ультрафиолетовых, которые, однако, поглощаются при работе со стеклянной оптической системой, обнаруживают различное распределение спектральной чувствительности в этой области, даже если они содержат только одно бромистое серебро (без примеси иодистого, различные количества которого могли бы вызывать неодинаковое распределение спектральной чувствительности), что видно из следующих данных:

	Относительная светочувствительность (S_1) при цветной температуре источника 5000° K	Относительная светочувствительность (S_2) при цветной температуре источника 2360° K	$K = \frac{S_1}{S_2}$
I	3,60	1,16	3,1
II	3,20	1,00	3,2
III	2,55	0,94	2,7
IV	2,50	0,75	3,3
V	1,76	0,56	3,1
VI	0,74	0,21	3,5

В этих опытах с эмульсиями одинакового состава, содержащих только бромистое серебро, весьма вероятной причиной колебания коэффициента К может являться неодинаковая степень дисперсности сенсибилизирующих ядер, являющаяся следствием различных условий эмульсификации, так как влияние количественного состава здесь исключено.

15. К подобным же выводам можно притти в результате исследования химической сенсибилизации готовой эмульсии путем погружения ее в аммиачные растворы различных солей серебра. Систематическое исследование в этом направлении ведется автором настоящего сообщения совместно с Михайловой; правда, нами пока еще не получено убедительного доказательства смещения порога чувствительности в сторону лучей с более длинными волнами, вследствие недостаточной точности существующих методов количественного определения спектральной чувствительности и сложного, наблюдаемого здесь, адсорбционного явления, но полученные результаты указывают на изменение спектрального распределения чувствительности в области естественной чувствительности эмульсии под влиянием различных солей серебра, адсорбированных на поверхности зерен. Метод исследования заключался в сенсибилизации пластинок погружением в очень разведенные аммиачные растворы различных соединений серебра и в определении относительной светочувствительности, один раз, — от источника света с цветной температурой, приведенной к 5000° К (при помощи светофильтра), другой раз — от того же источника после изменения состава его потока лучистой энергии помещением светофильтра, пропускающего лучи области естественной чувствительности эмульсии; непостоянство отношения величин светочувствительности должно указывать на неодинаковое распределение спектральной чувствительности, что может быть объяснено в некоторых случаях образованием электростатического двойного слоя на поверхности зерен, в других же, возможно, ионной адсорбцией или замещением. Ниже приводятся полученные нами данные:

№ по порядку	Состав сенсибилизирующего раствора	Вуаль при 8 мин. проявления	Относит. светочув. (S_1) при цв. темп. 5000° K	Относит. светочув. (S_2) после измен. сост. потока	$K = \frac{S_1}{S_2}$	γ при 8 мин. проявления
1	До сенсибилизации	0,04	43	8	5,4	2,06
2	Хлористое серебро + NH_3	0,14	80	17	4,7	1,74
3	Аммиак (NH_3)	0,22	74	15	4,9	1,77
4	Сернистокислое сер. + NH_3	0,24	72	17	4,3	1,97
5	Муравьинокисл. » + NH_3	0,29	60	12,5	4,8	2,12
6	Цианистое » + NH_3	0,29	74	17	4,7	1,83
7	Виннокислое » + NH_3	0,30	65	15,5	4,2	1,73
8	Фосфорнокислое » + NH_3	0,31	81	17	4,8	1,92
9	Окись » + NH_3	0,32	78	15	5,2	1,98
10	Роданистое » + NH_3	0,35	79	15,5	5,1	2,00
11	Лимоннокислое » + NH_3	0,41	81	18	4,5	1,80
12	Янтарнокислое » + NH_3	0,42	70	15	4,7	1,80
13	Азотнокислое » + NH_3	0,42	100	22	4,6	1,87
14	Уксуснокислое » + NH_3	0,50	104	23	4,5	1,68
15	Щавелевокислое » + NH_3	0,52	65	15	4,3	1,77
16	Малоновокислое » + NH_3	0,61	73	15,5	4,7	1,60
17	Углекислое » + NH_3	0,73	120	20,5	5,9	1,58

В таблице результаты распределены в порядке возрастающей вуали при сенсибилизации; интересно отметить некоторый параллелизм изменения вуалирующей способности и относительной величины светочувствительности, что следовало ожидать, так как экспериментально установлено, что эмульсионные зерна, обладающие большей склонностью к проявлению без светового на них воздействия, являются также наиболее светочувствительными. Здесь важно также отметить заметное влияние химической сенсибилизации на величину γ (градиента $\frac{dD}{dlgE}$, где D — плотность, E — количество света), что также приходится объяснять изменением спектральной чувствительности, так как $\gamma = f(\lambda)$.

16. В последнее время Хикманом высказано предположение и сделана попытка экспериментального доказа-

тельства химической роли ядер AgS_2. Эта гипотеза, не противоречащая термодинамическим соображениям, заключается в том, что сенсибилизирующие ядра могут химически связывать освобождающиеся атомы брома и выделять в результате этой реакции металлическое серебро, увеличивая таким образом количество его для образования центра проявления. Однако, Шеппард показал, что применение в фотографической эмульсии тиоанилида, являющегося акцептором брома, не вызывает повышения светочувствительности. Следовательно, химическое связывание брома не является безусловно необходимым для эффекта фотографической сенсибилизации. Но высказанная гипотеза заставляет обратить должное внимание на вопрос об удалении атомов брома и о влиянии обратных темновых реакций.

Чтобы закончить рассмотрение природы скрытого изображения, небезинтересно затронуть вопрос о величине измененного сенсибилизирующего ядра, играющего в процессе проявления роль центра, с которого начинается восстановление галоидного серебра. Прямых определений размеров центров проявления в настоящее время не имеется, поэтому можно привести лишь порядок этой величины, пользуясь аналогиями. Установлено, что для начала восстановления золота из соответствующей реакционной смеси необходимо введение зародыша с массой не менее 10^{-16} *мг*, который содержит около 300 атомов золота; возможно, что и центры проявления должны иметь такой же, примерно, порядок величины.

Фотохимические свойства и проявление индивидуальных эмульсионных зерен

17. В объеме, отвечающем каждому *см*^{2} поверхности светочувствительного слоя, имеющем толщину около 0,02 *мм*, находятся от 50 до 500 миллионов эмульсионных зерен различных размеров, располагающихся в виде большого числа наслоений (в разрезе эмульсионный слой может иметь до 100 элементарных слоев зерен). Из свойств этих зерен

как самостоятельных единиц, участвующих в образовании изображения, слагаются свойства фотографической эмульсии в целом. Поэтому для выяснения механизма действия света при фотографировании и физико-химической картины процесса проявления чрезвычайно важное значение имеет микрофотографическое изучение поведения индивидуальных эмульсионных зерен. Несмотря на очевидную важность этого вопроса, он стал предметом исследования лишь в последние годы.

Если эмульсионное зерно подвергнуть сильному освещению, то оно начинает мутнеть вследствие разложения галоидного серебра и выделения металлического. Действительное образование металлического серебра было доказано рентгено-спектрографическим методом Дебая-Шерера, поставившим, таким образом, под большое сомнение существование субгалоидных соединений; они должны рассматриваться, скорее, как твердые растворы или как адсорбционные соединения галоидного серебра с металлическим; цветные оттенки в этих случаях объясняются различной степени дисперсностью коллоидного металлического серебра.

18. Фотохимический распад галоидного серебра идет в кристалле не равномерно по всей поверхности освещения, он начинается в отдельных точках, расположенных в зерне большей частью по закону случая. Нами было исследовано разложение большого числа индивидуальных зерен (с 20 различных сортов пластинок и пленок) и не было вовсе обнаружено намеков на какую-либо геометрическую правильность в локализации металлического серебра, что хорошо видно из прилагаемых типичных микрофотографий этого процесса (табл. I, рис. 4). Однако, в некоторых случаях, сравнительно редких, наблюдалась геометрическая закономерность фотохимического разложения.

Явление геометрической правильности в разложении кристаллов галоидного серебра было впервые обнаружено и описано Тривелли и Шеппардом; такие кристаллы получались в особых условиях из аммиачного раствора в отсутствии желатины. Последнее обстоятельство и является, повидимому, причиной проявления геометрической

закономерности: отсутствие желатины создавало условия правильного роста кристалла. Дальнейшие исследования указанных авторов привели к обнаружению единичных случаев полузакономерного фотохимического разложения эмульсионных зерен. Нами был также обнаружен ряд эмульсий, в которых встречались в большом количестве зерна, показывавшие геометрическую правильность в локализации фотохимически образующегося металлического серебра. Такие зерна были обычно малых размеров (порядка 1 μ), что, повидимому, является одной из причин уцелевшей геометрической правильности (табл. II, рис. 5). Интересно отметить, что при коротком освещении и последующем коротком проявлении таких зерен геометрической закономерности в отложениях металлического серебра не наблюдается, так как проявление начинается от центров, расположенных на поверхности зерна и в дальнейшем протекает отлично от видимого фотохимического разложения.

При фотохимическом восстановлении галоидного серебра, в отличие от проявления, гораздо большее значение имеет весь кристалл в целом, т. е. внутренние взаимоотношения ионов серебра и галоида, расположенных по определенному закону в пространственную кристаллическую решетку, а не только наружная поверхность кристалла. Эта особенность доказывается десенсибилизирующим действием окислителей: обработка раствором окислителя почти полностью уничтожает светочувствительность эмульсии, измеренную обычным способом после проявления, но это химическое воздействие вовсе не отзывается на скорости видимого фотохимического разложения. Такое различие объясняется тем, что действие окислителей заключается в уничтожении поверхностных сенсибилизирующих ядер, которые исключительно и обусловливают большую светочувствительность фотографических эмульсий, но являются вовсе не обязательными для видимого фотохимического разложения зерна.

19. Процесс проявления коротко освещенного зерна, представляющий с химической точки зрения восстановление галоидного серебра до металлического, начинается в отдельных точках, центрах проявления, причем картина

начальной стадии его вполне совпадает с тем, что наблюдается при видимом фотохимическом разложении; в дальнейшем выявляется, однако, значительная своеобразность процесса проявления. Вскоре после начала проявления зерно начинает выпускать ростки металлического серебра и в конце проявления совершенно теряет первоначальную форму кристалла (табл. II, рис. 6 и табл. III, рис. 7).

Уменьшение и неправильные очертания, которые принимает эмульсионное зерно во время проявления, могут указывать на постепенное растворение галоидного серебра. Следовательно, механизм проявления отдельных зерен можно тогда представить следующим образом: вследствие присутствия в проявителе растворяющих галоидное серебро веществ, часть его в очень тонком слое около зерна переходит в раствор и здесь ионы серебра восстанавливаются в металлическое в коллоидном состоянии; по мере образования, оно осаждается около центров проявления, которые играют роль затравки для начала коагуляции металлического серебра; вследствие коагуляции нарушается состояние равновесия, выражаемое схемой:

$$AgBr\ (\text{тверд.}) \rightleftarrows AgBr\ (\text{раств.}) \rightleftarrows Ag^{+} + Br^{-} + R \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows Br^{-} + R^{-} + Ag\ (\text{коллоидн. раств.}) \rightleftarrows Ag\ (\text{тверд.});$$

поэтому процесс протекает в одну сторону и заканчивается, когда зерно проявится полностью. Если зерно не было изменено светом и на его поверхности отсутствуют центры проявления, то желатина защищает частицы серебра от коагуляции и зерно остается непроявленным вследствие быстрого установления равновесия; нужно, однако, заметить, что защитная роль желатины ограничивается известным временем и при очень продолжительном проявлении будет иметь место постепенная коагуляция коллоидных частиц серебра до размеров центра проявления, тогда неосвещенное зерно окажется также проявленным; проявляющиеся таким образом зерна и образуют вуаль. Следовательно, избирательный характер восстановления проявляющим раствором галоидного серебра в местах образо-

вавшегося скрытого изображения приходится объяснять присутствием желатины, как защитного коллоида, так как в ее отсутствии восстанавливаются также неосвещенные галоидные слои серебра. С другой стороны, и проявитель должен иметь такой восстановительный потенциал, чтобы в промежутки времени, применяемые на практике для проявления скрытого изображения, не выйти за пределы защитного действия желатины, то-есть не вызвать образования слишком большой вуали.

20. Шеппардом в 1920 году была высказана другая гипотеза, основанная на явлении адсорбции восстановителя проявляющего раствора галоидным серебром эмульсионных зерен, что может быть выражено следующей схемой:

$$\frac{R^-}{Ag+Br}\quad\frac{R^-}{Ag+Br}\quad\frac{R^-}{Ag+Br},$$

в которой изображается часть поверхности эмульсионного зерна; в результате следующей затем перегруппировки комплекса $(AgR)^-$ происходит образование металлического серебра и постепенное разрушение эмульсионного зерна с поверхности.

Роль ядер металлического или сернистого серебра определенных размеров может быть объяснена с точки зрения этой гипотезы увеличением реакционной способности ионов серебра в местах соприкосновения ядра с окружающим его галоидным серебром вследствие деформации электронных орбит. Эта гипотеза удовлетворительно объясняет явление псевдоморфного замещения кристаллов бромистого серебра металлическим, имеющим, по данным рентгеновского анализа, также кристаллическую структуру, в случае применения проявляющих растворов с низким восстановительным потенциалом (напр. гидрохинона). Некоторым затруднением для этой гипотезы является объяснение своеобразных изменений формы эмульсионных зерен, указывающих как бы на постепенное растворение зерна и сопровождающихся „взрывами“ и образованием „протуберанцев“ металлического серебра. Автором наблюдалось, однако, явление, которое может быть отнесено также в подтверждение гипотезы Шеппарда:

это явление заключается в каталитическом ускорении фотохимического восстановления предварительно коротко освещенного и обработанного проявляющим раствором эмульсионного зерна; в этом случае, после указанной предварительной обработки и высушивания слоя, микроскопическая картина при освещении белым светом чрезвычайно близко совпадает с тем, что наблюдается с эмульсионными зернами при действии на них проявляющего раствора при освещении неактиничным светом, то-есть также наблюдаются „взрывы" в зерне и образование „протуберанцев" (табл III, рис. 8).

Можно поэтому предполагать, что явление каталитического ускорения связано здесь с адсорбцией на поверхности зерна молекул восстановителя, тем более, что процесс быстрого фотохимического разложения постепенно затухает. Таким образом, в процессе проявления можно предполагать две стадии: 1) комплексообразование между галоидным серебром и молекулами органического восстановителя и 2) внутреннюю перегруппировку комплексной молекулы, сопровождающуюся освобождением металлического серебра, продуктов окисления органического вещества и растворимого бромида. Что же касается вопроса, идет ли процесс внутренней перегруппировки на месте, в адсорбционном слое зерна, или же комплексные молекулы переходят в раствор в тонком слое вокруг зерна, то здесь, как нам кажется, невозможно провести резкой границы между обоими случаями.

21. Еще более совершенным способом изучения механизма проявления является кинематографическая съемка.

Для осуществления этого метода необходимо, одновременно со съемкой, визуально следить за процессом проявления. Для этой цели может быть применен специальный окуляр, которым пользовались в своей работе в Тетл и Тривелли. За отсутствием такого окуляра, автору, изучавшему совместно с Гоппе этим методом процесс проявления, пришлось поступить несколько иначе: сначала за протеканием процесса мы следили по времени, установив предварительным опытом момент начала проявления и продолжительность его; в дальнейшем мы проектировали

изображение, отбрасываемое микроскопом, таким образом, что часть его попадала в отверстие кино-аппарата, другая же часть — на экран, помещаемый вокруг отверстия; по изображению на экране очень удобно следить за процессом проявления зерен. Фотографирование велось на ортохроматической пленке с применением зеленого монохроматического светофильтра и на панхроматической — с применением красного светофильтра. Для работы применялись объективы водяной и масляной иммерсии; в первом случае на предметное стекло, с нанесенным мазком эмульсии, помещалась капля воды и после наводки на резкость в каплю, в которую погружалась фронтальная линза объектива, вводилась из пипетки капля проявляющего раствора. Через некоторое время, когда раствор вследствие диффузии достигал слоя, начиналась съемка. Во втором случае мазок эмульсии наносился на покровное стекло, которое помещалось на наклеенные канадским бальзамом на предметное стекло полоски стекла; таким образом между покровным стеклом и нанесенным на него слоем эмульсии и предметным стеклом получалось пространство примерно в $^1/_2$ *мм* толщиною, которое служило своего рода кюветой, наполнявшейся проявляющим раствором. Масляная иммерсия осуществлялась между предметным стеклом и конденсором и между фронтальной линзой объектива и покровным стеклом.

Применение зеленого, малоактиничного по отношению к изучавшейся эмульсии освещения, и красного, неактиничного, давало то преимущество, что при фотографировании изучался собственно процесс проявления. Американские исследователи вели фотографирование в синих лучах и поэтому у них одновременно протекали два процесса — фотохимическое разложение и проявление зерен, которые наслаивались один на другой, как это было показано нами в опытах каталитического ускорения процесса фотохимического разложения зерна. На рис. 9 (табл. IV) приведен увеличенный отпечаток с отдельных кадров киноленты.

Особо поразительная картина наблюдается при проектировании на экран: здесь при грандиозном увеличении вся

картина проявления оживает: при проявлении зерна, оказывается, не остаются в покое, они временами сотрясаются; из отдельных участков зерен выбрасываются „протуберанцы“ металлического серебра; очень быстро образование металлического серебра при наличии большого сопротивления, вследствие упругости желатины и служит, повидимому, причиной сотрясения зерен.

В настоящее время нами ведутся дальнейшие исследования в этом направлении, имеющие целью обнаружить индивидуальные особенности действия различных проявляющих веществ и условий проявления в связи с вопросом получения мелкозернистых отложений металлического серебра.

В заключение настоящего очерка необходимо отметить, что если за последние годы действительно сделаны крупные достижения, несколько прояснившие загадочный механизм действия света при получении фотографического изображения, то последним фотография обязана исключительно прогрессу научных знаний в области физико-химических дисциплин. Благодаря удачному применению этих знаний и тонких методов научного исследования к вопросам фотографии, удалось добыть те результаты, которые могут показаться столь необычными по своей грандиозности в микрокосмосе по сравнению с довольно простыми шаблонами, применяемыми фотографом для получения изображения.

Но добытое — ничтожно в сравнении с теми вопросами, которые, по мере продвижения вперед, встают еще более загадочной неизвестностью, и нет конца тому пути, который открывается необъятным горизонтом перед глазами исследователя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eder J. M. Ausf. Handb. Phot. II. 1.: Lüppo-Cramer. D. Grundlag. d. photogr. Negativverf. (1927).

2. Trielli A. P. H. & Sheppard S. E. The Silver Bromide Grain of Photogr. Emulsions. N. Y. (1921).

3. Bullock. Chemic. Reactions of the Photogr. Latent Image. N. Y. (1927).

4. Sheppard S. E. & Mees C. E. K. Investigat. on the Theory of the Photogr. Processes. London (1907).

5. Nietz A. H. Theory of Development N. Y, (1922).

6. Ross F. E. The Physics of the Developed Photogr. Image. N. Y. (1924).

7. Lüppo-Cramer. Kolloidchemie u. Photographie. (1921).

8. Sheppard S. E. The Theory of Photogr. Processes and Methods. Photogr. as a Scientific Implement. London, p. 103—209 (1923).

9. Sheppard S. E. The Formation of the Photogr. Latent Image. Phot. Journ. *68*, 397 (1928).

10. Sheppard S. E. & Vanselow. W. The Lattice Energies and Photochemic. Decomposit. of the Silver Halides. Journ. Phys. Chem. *33*, 250 (1929).

11. Vanselow W. and Sheppard S. E. Photovoltaic Cells with Silver-silver bromide Electrodes. Journ. Phys. Chem. *33*, 331 (1929).

12. Rawling S. O. Recent Advances in our Knowledge of the Latent Photogr. Image. Phot. Journ. *69*, 471 (1929).

13. Toy F. C. D. Mechanismus d. Entstehung d. latent. Bildes. Ztschr. f. Wissensch. Photogr. etc. *27*, 85 (1929).

14. Trivelli A. P. H. Essai d'hypothèse sur l'image latent I, II. Science & Industr. photogr. *8*м, 8, 14, (1928).

15. Slater-Price, T. La sensibilité photographique. Sc. Industr. phot. *9*м, 39, (1929).

16. Bancroft, W. D. Les théories de la photographie. Sc. & Ind. photogr. *5*м, 81 (1925).

17. Чибисов К. Физико-химическая интерпретация светочувствительности фотографических эмульсий. Журн. прикладн. химии. *1*, 37, (1928).

18. Шпольский Э. Механизм элементарных фотохимических процессов. Успехи физич. наук *7*, вып. 6 (1927).