**Галогениды серебра в фотографии**

**Кристаллическая решетка галогенидов серебра**

В твердом состоянии все галогениды серебра представляют собой ионные кристаллы. Это значит, что их кристаллическая решетка образована правильным чередованием катионов серебра Ag+ и анионов галогена Hal-, которые удерживаются на своих местах по преимуществу электрическими силами притяжения разноименных зарядов.

Решетки бромида и хлорида серебра AgBr и AgCl относятся к простейшим из возможных—кубическим типа поваренной соли, т. е. ионы в них расположены по трем взаимно перпендикулярным направлениям и расстояние между парой соседних ионов (так называемая постоянная решетки) по всем трем направлениям одинаково (рис. 1). Это расстояние составляет 2,88 А между ионами Ag+ и Вг- и вдвое больше между двумя последовательными ионами Ag+ или Вг-. В хлориде, оно составляет 2,77 А между ионами Ag+ и С1.- Что же касается нодида серебра Agl, то решетка его более сложна и меняется с изменением температуры; только выше 146 °С она становится кубической, но такие температуры для фотографии не представляют интереса.

В случае совместной кристаллизации нескольких галогенидов серебра в единой решетке все определяется тем, относятся, ли., их решетки к одному и тому же типу. В случае AgBr + AgCl, когда обе решетки однотипны и постоянные обеих решеток близки, решетка смешанных кристаллов любого состава относится к тому же типу, что и чистых, т. е. является кубической, причем постоянная ее меньше, чем у бромида, но больше, чем у хлорида. Среди анионов в решетке встречаются как Вг-, так и С1~, расположенные вполне случайно, но в пропорциях, соответствующих химическому составу кристалла. В случае разнотипных решеток, как это имеет место, например, для AgBr + AgI, картина более сложна. Пока примесь AgI невелика, решетка смешанного кристалла, остается такой, как у основного вещества, в данном случае кубической, но в равномерной .заменой части ионов Вг- ионами I- в решетке в количестве, соответствующем доле примеси. При этом вероятность двум ионам I- оказаться рядом очень мала, а значит, вероятность образования малого участка чистого Agl в большом кристалле AgBr тоже пренебрежимо мала. Однако по мере увеличения доли Agl эта вероятность растет, и при достаточно большой доле выделение: Agl из общего кристалла в самостоятельные участки вместо равномерного смешивания с AgBr становится почти неизбежным; вот почему возможности добавления иодида серебра к другим галогенидам ограничены.

Каждый ион в решетке обладает энергией, которая складывается из кинетической и потенциальной энергии его беспорядочных колебаний вокруг среднего равновесного положения. При наибольшем отклонении иона от среднего положения вся кинетическая энергия переходит в потенциальную, а величина последней равна работе, совершенной при перемещении иона в крайнее положение. Силы, удерживающие ион, являются силами притяжения и отталкивания зарядов по закону Кулона, за их счет и совершается ра” бота. Поскольку эти силы обратно пропорциональны квадрату расстояния, наибольшую роль играют силы-взаимодействия данного иона с ближайшими соседями, а их у каждого иона в кубической решетке шесть — сверху и снизу, спереди и сзади, справа и слева, причем действие их попарно уравновешивается.

Энергия решетки кристалла в целом складывается из энергий всех составляющих ее ионов, и хотя зависит от всех сил взаимодействия в решетке, но так как главный вклад в общую энергию вносят силы взаимодействия ближайших соседей, то именно на этой части энергии мы сосредоточим внимание; Если решетка идеальна, т. е. последовательность чередования и взаиморасположения ионов нигде не нарушена, то энергия решетки распределена. в среднем поровну между всеми ионами. Любое же нарушение решетки, т. е. правильного расположения ионов, означает нарушение попарного равновесия сил, и оно неизбежно облегчает ионам смещение из равновесного положения — притяжение со стороны одного соседа не уравновешивается полностью притяжением с противоположной стороны. Следовательно, вблизи нарушения всегда происходит местное отклонение энергии от средней в сторону уменьшения.

Как известно, если в данной точке пространства потенциальная энергия меньше, чем в окружающих точках, то попавшее в нее тело обладает большей устойчивостью. Так, шарик, вкатившийся в ямку, не израсходовал для этого никакой энергии извне, но выбраться из нее может только за счет внешнего воздействия; поэтому на дне ямки его положение более устойчиво, чем вблизи ее края или за ее пределами. Не случайно в кристаллах места с меньшей потенциальной энергией называют потенциальными ямами, а сравнивая их друг с другом, говорят об их глубине. Эти термины нам понадобятся в дальнейшем.

Нарушения, или, как их чаще называют, дефекты, решетки весьма разнообразны. Их подразделяют обычно по двум важнейшим признакам: во-первых, они бывают точечными, если затрагивают только один ион, и протяженными, если затрагивают несколько (иногда очень много) последовательных ионов, и, во-вторых, они бывают примесными, если обусловлены посторонними ионами, атомами, молекулами, находящимися либо внутри, либо на поверхности кристалла, и собственными, если присущи также химически чистым кристаллам. Начнем с последнего признака.

Из протяженных собственных дефектов назовем, прежде всего, дислокации, т. е. частичный сдвиг одного ряда атомов или ионов относительно соседнего — примеры есть на рис. 2. Далее, нередки случаи, когда кристалл формируется за счет сращивания нескольких более мелких и состоит из отдельных блоков, решетки которых образовывались независимо друг от друга и не согласованы между собой; границы между блоками также являются протяженными дефектами (рис. 3). Сходная картина наблюдается и в трещинах кристалла, когда решетки по обе стороны не совпадают. Наконец, можно отнести к протяженным дефектам и поверхность кристалла: ведь на ней в направлении, перпендикулярном к поверхности, ион всегда имеет соседа только с одной стороны и oi равновесии речи быть не может.

Из точечных собственных дефектов мы не станем обсуждать дефекты на поверхности еще не полностью достроенной, когда в каких-то ее точках просто недостает атома или иона. Нам интересны так называемые тепловые дефекты в завершенной решетке, возникновение которых связано с излишне большой амплитудой колебаний отдельных ионов в решетке. Поскольку энергия колебаний распределена равномерно между всеми ионами только в среднем, то в каждый момент имеются ионы с амплитудой (а значит и энергией) колебаний больше и меньше средней. В числе первых могут оказаться (хотя их и мало) такие, которые, уйдя от равновесного положения, уже не вернутся к нему — слишком далеко ушли. В результате связь их с решеткой нарушается, и они начинают свободно перемещаться по кристаллу между нормально расположенными ионами, не выходя, разумеется, за пределы кристалла; их называют межузельными ионами, поскольку нормальные положения принято называть узлами решетки. Место, которое такой ион занимал прежде, остается вакантным — это значит, что любой из ионов, соседних с этим местом, потерял соседа и равновесие вокруг него нарушено. Оба дефекта — межузельный ион и вакансия — важны для электропроводности кристалла, что вскоре выяснится при рассмотрении электрических свойств галогенидов серебра. Поскольку число таких дефектов тем значительнее, чем больше средняя амплитуда колебаний, а она растет, в свою очередь, с температурой кристалла, точечные тепловые дефекты играют тем более важную роль, чем температура выше.

Отметим здесь одну особенность бромида и хлорида серебра, не свойственную другим ионным кристаллам: в них точечные тепловые дефекты встречаются почти исключительно среди катионов, причем в довольно большом количестве. Так, при комнатной температуре до 0,01% всех ионов Ag+ переходит из узлов решетки в межузлия, т. е. по каждому из трех направлений почти каждый 20-й по порядку ион Ag+ отсутствует на своем месте. Среди анионов этого не наблюдается не только при комнатной температуре, но и при более высоких; даже вблизи точки плавления число анионных вакансий меньше числа катионных во многие тысячи раз.

Точечные дефекты возникают и за счет примесей. Если примесь присутствует в ионной форме, она может встроиться в ионную решетку, заняв там место катиона или аниона (возможно, того и другого), в зависимости от ее знака. Если заряд примесного. иона такой же, как основного (например, ион Na+ или I- в решетке AgBr), то влияние его на энергию и другие свойства решетки обычно невелико, хотя энергия взаимодействия в этом месте решетки слегка изменяется и возникает мелкая потенциальная яма (теперь эти термины вам уже известны). Более значительно влияние ионов с валентностью иной, чём у основных. Так, ионы Cd2+ или Рb2+ (а их вводят в AgBr в некоторых Специальных эмульсиях), занимая место одного катиона, сообщают решетке заряд двух катионов Ag+. Чтобы она осталась в целом нейтральной, как было без примесей, один из ближайших ионов Ag+ должен покинуть свое место и перейти на положение межузельного. Вместо двух узлов, заполненных одновалентными катионами, получится один, заполненный двухвалентным катионом, одна катионная вакансия и один межузельный катион, т. е. довольно значительное нарушение порядка в решетке.

С точечными примесными дефектами могут быть связаны и более сложные образования. Так, могут образовываться конгломераты из нескольких вакансий, межузельных и примесных ионов, а на поверхности кристаллов ионы Ag+, находясь на своих местах в узлах решетки AgBr, могут одновременно участвовать в образовании нароста, например другой соли серебра, скажем сульфида AgS или бромида другого металла (примесного); разумеется, такое соседство вызывает значительные нарушения порядка в соответствующих местах кристалла. Указанным путем, а возможно и другими, на поверхности могут возникать не только точечные, но и протяженные примесные дефекты, но даже самые крупные из них оказываются малы по сравнению с линейными размерами обычных фотоэмульсионных кристаллов.

**Электропроводность галогенидов серебра**

Галогениды серебра обладают высокой диэлектрической проницаемостью, т. е. способностью ослаблять внешнее электрическое поле: у хлорида серебра она равна 12,2, a y бромида—13,0. По этому признаку их следовало бы отнести к диэлектрикам, но подобное определение не вполне согласуется с другими электрическими свойствами галогенидов серебра. В частности, даже в темноте они обладают некоторой электропроводностью, хотя и слабой; на свету она резко возрастает, как и у многих полупроводников, а величина удельного сопротивления тоже заставляет отнести галогениды серебра скорее к полупроводникам, чем к диэлектрикам. Более подробное изучение электрических свойств галогенидов серебра показало, кроме того, что в темноте носителями тока в них служат ионы, а на свету — преимущественно электроны, что типично для так называемых фотопроводников. Оба факта заслуживают серьезного внимания,

Выше уже говорилось, что при не слишком низких температурах в кристаллах AgHal имеется заметное число межузельных ионов Ag+, способных перемещаться внутри кристалла, тогда как среди ионов Hal- межузельных практически нет вовсе. Если поместить кристалл AgHal между двумя электродами, в нем должен пойти ионный ток, что и подтверждается опытом. Ионы Ag+, доходя до катода, должны будут на нем восстанавливаться до металла; действительно, такое отложение серебра, т. е. своеобразный электролиз не в растворе, а в твердом теле, при достаточно длительном приложении поля тоже обнаружено на опыте. Читателю, привыкшему считать, что при электролизе происходит разложение вещества и поэтому отложение продуктов электролиза должно, идти на обоих электродах, может показаться странным отложение в случае галогенидов серебра только на катоде. Но нельзя забывать, что хотя в электролизе галогенида серебра фактически участвует лишь катионная часть решетки, но двигаются в кристалле не только положительные заряды в виде межузельных ионов Ag+: подвижность имеют и вакансии, оставшиеся от этих ионов.

Чтобы понять, как это происходит, применим рассуждение, весьма обычное для физики: если в какой-то точке недостает положительного заряда, то в ней как бы появился избыточный отрицательный заряд, причем во внешнем поле такой вроде бы воображаемый заряд обладает многими особенностями реального заряда. Обратимся к рис. 4. Пусть один из подвижных ионов Ag+, оставив после себя вакансию, проходит при своем движении к катоду мимо другой вакансии. Не исключено, что он окажется захваченным этой вакансией и займет ее. Тогда об этом событии можно рассказать и как о перемещении катиона в направлении катода из точки Р в точку Q, и как о перемещении отрицательной вакансии в направлении анода из точки Q в точку Р. То и другое—перенос заряда, т. е. ток, и нет способа установить, какая из двух версий правильнее по существу. Поэтому принято говорить, что есть и движение катионов, и движение катионных вакансий, а участие их в прохождении тока и электролизе считается равноправным. Физически разница состоит в том, что при движении катионов переносится масса и мы видим отложение вещества на катоде, а при движении вакансий переносится пустота и не только не происходит отложение вещества на аноде, но даже и создается вблизи него своеобразная полость, в которой все больше и больше недостает серебра, ушедшего к катоду, и остается только галоген.

Электропроводность галогенидов серебра в темноте сильно зависит от условий изготовления кристалла, его биографии, что особенно заметно при температурах выше комнатной: здесь различия между отдельными образцами могут доходить до десятков и даже сотен раз. На темновую проводимость галогенидов серебра сильно влияют также примеси солей с валентностью иной, нежели у Ag+ и Наl-: как уже говорилось, каждый такой примесный нон, включенный в решетку, увеличивает в ней число подвижных ионов и их вакансий. Кроме того, ионная проводимость очень сильно зависит от температуры, поскольку определяется именно тепловыми точечными дефектами, а число их при повышении температуры резко возрастает: например, в бромиде серебра при повышении температуры от 0 до 20 °С — более чем втрое. Однако для дальнейшего без большой ошибки можно считать, что при комнатной температуре для микрокристаллов бромида серебра в фотоэмульсиях удельная проводимость довольно близка к 10-11 м •Oм –1 • мм-2, а удельное сопротивление— соответственно к 1011 Oм • мм-2 мм-; для хлорида серебра удельное сопротивление раз в десять выше.

При освещении электропроводность галогенидов серебра резко возрастает, причем носителями тока становятся преимущественно электроны (сохраняющаяся ионная проводимость на фоне этого тока вообще почти незаметна). Значит, в кристаллах галогенида серебра, как и всех полупроводников, а также многих твердых диэлектриков, свет вызывает внутренний фотоэффект. Выяснилось, что электроны отрываются светом от ионов Hal"; после отрыва электрона место его освобождения представляет собой анион без электрона, т. е. нейтральный атом Hal. С решеткой такой атом почти не связан, поскольку силы в ней по преимуществу электрические, а он нейтрален, и это дает ему возможность уйти из решетки. Однако размеры атома достаточно велики, чтобы мешать ему свободно перемещаться по кристаллу, и поэтому его движение происходит примерно таким же образом, каким перемещается вакансия (было показано на рис. 4). Вероятно, теперь читатель уже не удивится, если место отсутствия электрона мы станем рассматривать как своего рода положительный заряд (его так и называют—“положительная дырка”) и будем говорить не только о движении электронов к аноду, но и о движении дырок к катоду; схематически такое движение показано на рис. 5.

Фотоэффект в любом веществе характеризуют так называемой красной границей, т. е. той наибольшей длиной волны, при которой свет еще способен вызывать фотоэффект в данном веществе. Для хлорида серебра красная граница лежит вблизи 380 нм, т. е. в близкой ультрафиолетовой области, видимый свет никакого фотоэффекта в хлориде серебра не вызывает. Для бромида красная граница лежит уже в видимой области, но на самом ее краю - вблизи 430 нм. Добавление иодида серебра к хлориду и бромиду смещает их красную границу в длинноволновую сторону, в отдельных случаях до 500 нм. Однако все эти данные относятся к беспримесным галогенидам серебра: наличие примесей может увеличить приведенные значения, иногда довольно значительно. Так, в некоторых случаях примесь сульфида серебра в бромиде сдвигала красную границу до 600 нм и более. Имеются также заметные различия в положении красной границы у монокристаллов, не имеющих внутренних протяженных дефектов, и поликристаллов, богатых межблочными границами, у крупных кристаллов и мелких, а также у кристаллов, подвергавшихся и не подвергавшихся деформации; во всех случаях кристаллы менее совершенные имеют более длинноволновую красную границу, чем более совершенные. Если вспомнить, что примеси тоже нарушают совершенство кристалла, внося местные искажения в его решетку, то можно почувствовать за всеми этими фактами общую закономерность: чем более дезорганизована решетка кристалла, тем меньшей энергии светового кванта хватает ей для фотоэффекта (напомним, чем длина волны ? больше, тем энергия кванта Е меньше, так как Е == hv ==hc/, где h—постоянная Планка, с—скорость света в пустоте, v—его частота). С этим общим утверждением сопоставим некоторые сведения из раздела 1.1

Там речь шла о том, что любое нарушение, особенно если оно протяженное, вызывает образование в решетке потенциальной ямы, т. е. малой области с потенциальной энергией меньшей, чем в ненарушенной части решетки, причем яма тем глубже, чем нарушение сильнее. Впрочем, среди, нарушений большинство обычно составляют такие, которым соответствуют ямы совсем неглубокие. Если в одну из них попадает электрон, перемещающийся по кристаллу, то его дальнейшая судьба зависит от того, хватит ли тепловой энергии окружающей решетки, чтобы его оттуда высвободить, или же ему предстоит долгая жизнь в яме. Что эта картина близка к действительности, показали опыты, в которых фототок при освещении галогенида серебра оказывался тем меньше, чем больше создавалось нарушений в решетке кристалла (деформации, примесные включения и дефекты, особенно на поверхности) — иными словами, часть электронов оставалась в ямах временно или навсегда и в прохождении тока не принимала участия. Не все нарушения равноценны по их влиянию на фототок, которым соответствуют более глубокие ямы, оказывают на его величину большее влияние. Остается связать эти данные с зависимостью красной границы от степени несовершенства кристалла,

При фотоэффекте энергия поглощенного кванта света расходуется на работу по отрыву электрона, а что останется — на сообщение ему кинетической энергии; если энергии не хватает даже на отрыв электрона, фотоэффекта не будет, мы окажемся за пределами красной границы. Второе слагаемое может быть различным, поскольку фотоэффект может вызываться квантами с различной энергией, но первое неизменно, как неизменна и сама красная граница для данного вещества: это слагаемое характеризует paзность потенциальных энергий электрона до и после отрыва. Если все места решетки равноценны, нарушений в ней нет, то эта величина одинакова всюду и определяется свойствами правильной решетки данного вещества в целом. Если же в решетке имеются па рушения, то разность в местах нарушения будет меньше, чем в ненарушенной решетке: в таких местах требуется не вообще высвободить электрон из узла решетки, а только перенести его из узла на дно данной потенциальной ямы, и чем яма глубже, тем меньше на это нужно энергии. Глубоких ям все перечисленные нами нарушения, как правило, не создают; более того, когда такие ямы нужны (об этом речь пойдет в главе 2), их создают несколько иным путем. Из неглубоких ям, соответствующих обсуждаемым здесь нарушениям, электрон чаще всего может легко -выйти, восполнив недостающую ему энергию за счет тепловой энергии окружающей решетки. Так или иначе, в данной ситуации для полной свободы перемещения по кристаллу электрон использует энергию от двух источников — от поглощенного кванта и от окружающей решетки, тогда как если бы нарушений не было и электрон не оказался бы сначала в яме, всю энергию ему должен был бы предоставить поглощенный квант. Такой путь не запрещен и в кристалле с нарушениями, но он не обязателен, и потому для фотоэффекта может хватить и кванта с несколько меньшей энергией; как раз это и находит свое отражение в смещении красной границы в сторону больших длин волн или меньших энергий кванта.

Из сказанного вытекает и другое важное обстоятельство. Не только электрон, находящийся в мелкой яме, может из нее выбраться и получить свободу перемещения в кристалле, но и наоборот: электрон, свободно передвигающийся по кристаллу, может, проходя мимо какого-либо нарушения, попасть в связанную с ним яму; это не требует никакой затраты энергии и, более того, связано с выигрышем энергии, т. е. весьма вероятно. Если яма неглубока, электрон из нее вскоре уйдет, но это не гарантирует, что он не окажется в следующей яме и т. д. Измерения показали, что в кристаллах бромидосеребряных фотоэмульсий электрон проводит в мелких ямах 99% времени своей жизни и только 1% — в движении. При этом временем его жизни считается время до попадания в столь глубокую яму, что оттуда он уже не выбирается и перестает участвовать в прохождении фототока по кристаллу.

Остается сказать о движении положительных дырок. То, что они тоже перемещаются и вносят вклад в фототек, очевидно уже из рис. 5, но подвижность их в бромиде серебра мала — в 50— 100 раз меньше, чем у электронов, и поэтому они вносят лишь малый вклад в перенос заряда, а значит, и в суммарный ток. Нам важно, однако, и другое: направление их движения противоположно направлению движения электронов, и поэтому в присутствии внешнего электрического поля электроны и дырки расходятся в противоположные стороны кристалла. Благодаря этому электрон едва ли встретится с оставшейся от него дыркой и вероятность возвращения к исходной ситуации (электрон снова на своем месте, атом снова стал анионом Наl-) пренебрежимо мала. Однако при обычных условиях экспонирования, когда свет действует, электроны и дырки образуются, а поле, растаскивающее их в разные стороны, не приложено, вероятность такой рекомбинации возрастает, особенно если все электроны и дырки в кристалле фотоэмульсии образованы за очень короткое время, т. е. выдержка мала. Об этом пойдет речь в главе 3 при обсуждении того, что происходит при экспонировании фотоматериала.

**Некоторые химические свойства и реакции галогенидов серебра**

Как и любые другие вещества, галогениды серебра могут участвовать в самых различных реакциях, обнаруживая при этом большое разнообразие свойств. Нас здесь будут интересовать лишь те немногочисленные реакции и свойства галогенидов серебра, без которых было бы невозможно проведение фотографического процесса на традиционных галогенидосеребряных фотоматериалах. Эти реакции и свойства относятся к трем важнейшим этапам процесса: частичным превращениям в галогенидах серебра под действием света, проявлению экспонированных фотоматериалов, фиксированию проявленных фотоматериалов. В такой последовательности и будем их рассматривать. Кристаллы галогенидов серебра химически весьма устойчивы. Правда, при контакте со многими веществами возможно протекание различных реакций, но чаще всего реакции полностью ограничены поверхностью галогенида серебра и, более того, отдельными точками или малыми участками на этой поверхности, а кристалл в целом сохраняет свою химическую индивидуальность. Разложение кристаллов также протекает трудно и требует значительной затраты энергии извне. Одним из источников требуемой энергии может стать свет, поглощаемый в галогениде серебра. При этом происходит реакция

2AgHal —> 2Ag+Hal2 :

причем судьба двух ее продуктов неодинакова: серебро остается в кристалле, а галоген в виде двухатомных молекул выходит в окружающее пространство. На начальных стадиях разложения серебро собирается в малые частицы в отдельных точках кристалла и лишь при достаточно сильном экспонировании или другом воздействии (скажем, тепловом) можно обнаружить более или менее сплошной переход галогенида серебра в металл. Более подробно об особенностях протекания реакции на свету будет специально рассказано в следующих разделах. Отметим лишь, что световая энергия, необходимая для полного или хотя бы заметного разложения галогенида, столь велика, что если бы получение серебряного изображения пришлось осуществлять непосредственно, без В помощи других химических реакций, фотография никогда не смогла бы приобрести практического значения. Только благодаря тому, что почти все превращение серебряной соли в серебро идет без участия света, посредством реакции проявления, расход световой энергии удалось снизить до разумных пределов, а превращение, начатое на свету, доводить до конца в темноте.

Сущность проявления состоит в восстановлении ионов Ag+ из решетки микрокристаллов AgHal до Ag с помощью специально выбранных реагентов — проявляющих веществ, играющих роль восстановителей. Они передают электроны ионам Ag+, играющие в данном случае роль окислителя проявляющего вещества. Передача происходит преимущественно на тех микрокристаллах, которые подверглись экспонированию и поэтому содержат малые частицы серебра. Происходящую химическую реакцию восстановления можно схематически записать в виде

AgHal + Red —> Аgметалл + Ox + Hal

где Red — проявляющее вещество в активной восстановленной форме. Ox — он же в окисленной форме; индекс (Ag) над стрелкой означает, что реакция идет при некой форме участия уже имеющегося серебра, возникшего на стадии экспонирования.

Чем сильнее экспонирован данный участок фотоматериала чем больше число микрокристаллов, в которых возникли малые частицы Ag, тем интенсивнее идет проявление и тем больше образуется на данном участке проявленного металлического серебра. Количество образовавшегося серебра в свою очередь определяет степень видимого почернения участка, и в первом приближении эти две характеристики почти пропорциональны. Поэтому между подействовавшим количеством освещения и почернением, возникшим в результате его действия во время проявления, существует однозначная зависимость, одна из самых важных в фотографии (о ней специально см. раздел 2.3).

Если свойство галогенида серебра восстанавливаться в присутствии малых частиц серебра необходимо для получения фотографического почернения, то без способности галогенида растворяться в водных растворах было бы невозможно это изображение сохранить неизменным. Действительно, оставив в проявленном материале неиспользованный, т. е. неэкспонированный галогенид, мы предоставили бы ему в дальнейшем изменяться, в частности разлагаться под действием света, тепла и других внешних факторов, что привело бы к постепенному потемнению непроявившихся участков. Именно поэтому проявленное фотографическое изображение фиксируют, т. е., говоря на языке химии,— удаляют остаточный галогенид путем его растворения. Растворимость любых галогенидов серебра в воде низка, т. е. в раствор переходит очень незначительное количество ионов Ag+ и Hal-. Между раствором и микрокристаллами устанавливается равновесие:

AgHal AgHal Ag+ + Hal-

микро- раствор раствор

кристалл

Мерой растворимости галогенида серебра, как и любых солей, в воде служит их произведение растворимости (ПР), т. е. произведение концентраций растворенных в воде катионов и анионов данной соли. Величина ПР составляет для AgCl 1,6•10-10, для АgВг 6,3•10-13, для AgI 1,5•10-16 при комнатной температуре. Хотя эти величины очень малы, различия между ними вполне ощутимы, и многие любители знают, насколько быстрее фиксируются, скажем, фотобумаги с AgCl- или AgCl + AgBr-эмульсиями, чем с AgBr- или AgBr + AgI-эмульсиями. На растворимость микрокристаллов галогенида серебра влияет также их размер: чем он меньше, тем растворимость больше, и не случайно позитивные пленки обычно фиксируются быстрее, чем негативные, в которых, как правило, микрокристаллы значительно крупнее.

Однако даже в лучшем случае, взяв мелкозернистую хлоридо-серебряную эмульсию, мы не добьемся достаточной растворимости галогенида серебра в воде, чтобы полностью отфиксировать фотоматериал. Остается один выход: связать ионы Ag+, переходящие в раствор, в какие-либо достаточно прочные соединения, например в комплексные, и тогда равновесие написанной выше реакции сместится вправо; иными словами, переход ионов Ag+ и Hal- в раствор ускорится. Естественно, чем более прочным будет комплексное соединение, тем с большей скоростью будут растворяться микрокристаллы галогенида серебра. Для оценки прочности комплексных соединений в химии пользуются константой нестойкости K. Для комплексов серебра она определится как

К = [Ag+] [A-]/[AgAn]

Здесь квадратные скобки означают концентрацию веществ в растворе, AgAn — комплекс Ag; п — координационное число, т. е. число анионов комплексообразователя, связанных с Ag+; А- — анион координируемой молекулы.

Величина К зависит в первую очередь от природы комплексообразующего вещества. Наиболее распространенные в фотографии вещества этого рода—тиосульфаты натрия, калия, аммония (анион S2O32-), тиоцианаты тех же катионов (анион SCN-), цианиды натрия и калия (анион CN-), сульфиты натрия и калия (анион SO32-), гидроксид аммония NH4OH. Эти вещества в порядке увеличения К. или уменьшения прочности образуемого ими комплекса можно расположить в следующий ряд: цианиды > тиосульфаты > тиоцианаты > гидроксид аммония > сульфиты. Из этого ряда следует, например, что цианиды и тиосульфаты растворяют галогенид серебра быстрее, чем сульфиты. Однако пригодность того или иного соединения в качестве фиксирующего вещества определяется не только его способностью растворять AgHal. Так, высокая токсичность делает неприемлемым массовое использование цианидов, при работе с гидроксидом аммония выделяются пары аммиака, в растворах с тиоцианатами при больших концентрациях последних размягчается эмульсионный, слой. В целом наиболее приемлем в качестве фиксирующего вещества тиосульфат натрия (eгo в обиходе часто называют гипосульфитом).

На скорость растворения; галогенида серебра существенно влияет также концентрация комплексообразователя — с ее ростом увеличивается общая скорость процесса и повышается прочность, образующегося комплекса серебра. Например, изменением концентрации тиосульфата натрия можно изменять величину соответствующих комплексных соединений в 105 раз, и столь значительнее изменение прочности этих соединений не может не сопровождаться значительным изменением скорости растворения галогенида серебра.

Описанные закономерности восстановления, и растворения галогенида серебра лежат в основе разработки рациональных рецептур процессов как изготовления фотоэмульсий (в частности, получения заданных размеров и форм микрокристаллов), так и обработки готовых фотоматериалов.

**Природа светочувствительности галогенидов серебра**

Под действием света в галогеииде серебра начинается реакция разложения — так называемый фотолиз (от греческих слов phos—свет и lisis—разложение). На начальной стадии выделе-дне продуктов этой реакции, металлического серебра и газообразного галогена, обычными методами анализа заметить нельзя: слишком малы их количества, особенно если, реакция проходит в масштабе отдельного микрокристалла фотоэмульсии. Более того, как станет ясно из дальнейшего, в самом начале реакция может быть обратимой, т. е. как только свет перестает действовать, а возможно, еще и во время освещения, образовавшиеся продукты фотолиза способны исчезнуть, вновь образуя те пары ионов Ag+ и Hal- в решетке, какие существовали до начала действия света. Между тем, читатель уже знает, что светочувствительность в фотографии означает не просто способность к изменениям под . действием света, а способность к стабильным изменениям, и если ; продукты реакции быстро исчезают, возвращаясь к исходному соединению, заметить светочувствительность такого вещества фотографическим путем не удается.

Обратим внимание на следующее обстоятельство: в решетке серебро и галоген находятся в форме ионов, а после разложения оказываются в форме нейтральных атомов (галоген обычно даже в виде молекул Наl2). Если вспомнить, что у иона Ag+ не хватает одного электрона по сравнению с атомом Ag, y иона Hal- имеется лишний электрон: по сравнению с атомом Hal, можно сделать вывод,что под действием света тем или иным путем происходит передача электрона от “богатых” электронами ионов На1- к “бедным” ионам Ag+. Валовое уравнение реакции так и пишется:

Ag+Hal- hv Ag0+Hal0

(hv над стрелкой означает, что реакция идет не самопроизвольно. а за счет кванта света). Однако отсюда еще не следует, что электрон прямо передается от Наl- его соседу по решетке Ag+. Более того, многие факты показывают гораздо более сложный путь, по которому такая передача идет. Из этих фактов наибольший интерес представляют два.

Во-первых, если оценивать светочувствительность по количеству выделившегося продукта (обычно серебра, поскольку металл для наблюдения удобнее, чем газ), то она тем ниже, чем более совершенен кристалл. Скажем, хорошо выращенный крупный монокристалл бромида серебра в сотни и тысячи раз уступает по светочувствительности фотоэмульсионным микрокристаллам, растущим в условиях сложных взаимодействий с окружающей средой в присутствии веществ, оказывающих влияние на их поверхность или входящих в состав микрокристаллов в качестве примесей. Правда, совершенный кристалл можно сделать несовершенным, подвергнув механическим, химическим, радиационным и иным воздействиям и убедиться, что при этом он действительно становится более светочувствительным; этим подтверждается связь светочувствительности с несовершенством кристалла. Во-вторых, отложение продуктов фотолиза (особенно серебра) никогда не происходит равномерно по объему кристалла, а сосредоточено в отдельных его местах, причем они довольно точно совпадают с нарушениями структуры кристалла. Нередко даже пользуются отложением серебра именно для того, чтобы сделать видимыми протяженные дефекты кристалла — трещины, пустоты, дислокации и т. п. (рис. 6). Следовательно, не могло быть никакой прямой передачи электрона от аниона к соседнему катиону, а происходила какая-то более сложная цепочка процессов. Хотя она и, привела к отложению атома серебра, но коль скоро это произошло не в непосредственном соседстве с тем анионом Hal-, на котором при поглощении кванта света произошел отрыв электрона, то в отложении серебра участвовали еще и какие-то перемещения! электронов, ионов Ag+ и других партнеров по всему кристаллу.

Заметим, для их понимания нам пригодятся сведения об электропроводности и прохождении тока в кристаллах галогенида серебра. Но обо всем этом — в свое время, а сейчас поговорим о другом: если сделать кристалл светочувствительным означает “испортить” его решетку, то посмотрим, как эту “порчу” осуществить в процессе изготовления фотоэмульсии, т. е. как придать ей нужную степень светочувствительности.