

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ AgBr В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ $[Ag_nBr_m]^{m-n}$

Сотникова Л.В., Сечкарев Б.А., Безъязычная М.А., Афонькина Ю.Н.
Кемеровский государственный университет

В представленной работе исследован процесс Оствальдовского созревания малоразмерных частиц AgBr, полученных в различных условиях, в присутствии комплексных ионов $[Ag_nBr_m]^{m-n}$. Обнаружено увеличение количества двойниковых кристаллов AgBr полученных перекристаллизацией малоразмерных частиц в присутствии комплексных ионов.

Исследован процесс образования частиц AgBr, происходящий при нарушении равновесия в растворе, содержащем комплексные ионы $[Ag_nBr_m]^{m-n}$. Полученные частицы AgBr наблюдали в оптический и электронный микроскоп. Было обнаружено, что частицы AgBr имеют диско-видную форму. В избытке ионов брома диско-видные частицы AgBr агрегируют с образованием пространственных структур правильной формы. В результате вторичной агрегации, роста и перекристаллизации с течением времени, пространственные структуры приобретают кристаллический вид. Обнаружено внешнее сходство (подобие) исследуемых структур и структур получаемых при травлении плоских кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о влиянии комплексных ионов $[Ag_nBr_m]^{(m-n)}$ на процесс образования плоских микрокристаллов (МК) в литературе обсуждался неоднократно [1,2,3], однако четкой ясности в этом вопросе пока нет.

Бесспорным является факт образования зародышей плоских кристаллов в избытке ионов Br^- при $rBr \sim 1$. Мы нашли [4], что Оствальдовское созревание (ОС) плоских МК (со средним эквивалентным диаметром ~ 1 мкм) в избытке ионов Br^- при $rBr \sim 0,75-0,5$ приводит к глубокой их перекристаллизации в большие плоские кристаллы (со средним эквивалентным диаметром ~ 10 мкм). Оба эти процесса, важные для образования и роста, плоских МК, происходят в присутствии комплексных ионов $[Ag_nBr_m]^{(m-n)}$. Однако мы не можем сказать играют ли какую-то роль при этом комплексные ионы.

Заметим лишь, что Ag^+ в комплексных ионах с галогенидами серебра имеет координационное число 4, при переходе в кристаллический бромид серебра координационное число Ag^+ становится равным 6. Учитывая низкую растворимость галогенидов серебра можно полагать, что смена координационного числа иона серебра при переходе из ионов в растворе в кристаллическое состояние может быть затруднена, а значит, возможны переходные состояния, о которых ничего не известно. Для выяснения степени влияния комплексных ионов серебра на кристаллизацию бромида серебра мы исследовали кристаллизацию фазы AgBr из водного раствора

комплексных ионов $[AgBr_n]^{-(n-1)}$, и влияние комплексных ионов $[AgBr_n]^{-(n-1)}$ на процесс образования плоских кристаллов AgBr методом перекристаллизации малоразмерных МК, которые синтезировали при различных величинах rBr .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние раствора содержащего комплексные ионы серебра $[AgBr_n]^{-(n-1)}$ на ОС мелкозернистых эмульсий

Для исследования влияния комплексных ионов $[AgBr_n]^{-(n-1)}$ на процесс образования плоских кристаллов AgBr, получаемых методом перекристаллизации малоразмерных МК, были получены две мелкозернистые эмульсии, которые различались величиной rBr синтеза. Эмульсия 1 была синтезирована, по стандартной методике, при $rBr = 3,4$, что соответствует формированию МК кубической огранки. Эмульсия 2 была синтезирована при $rBr = 1,6$, что соответствует формированию МК октаэдрической огранки. Далее обе эмульсии подвергали ОС при $rBr = 0,75$.

Известно, что ОС малоразмерных МК полученных при разных значениях rBr приводит к образованию плоских кристаллов разного размера. Более крупные плоские кристаллы образуются при перекристаллизации малоразмерных МК синтезированных при $rBr = 3,4$ и плоские МК малого размера при перекристаллизации малоразмерных МК синтезированных при $rBr = 1,6$. В зависимости от величины rBr синтеза малоразмерных МК образуется разное количество зародышей плоских кристаллов [5]. Образовавшиеся

вначале зародыши плоских кристаллов растут в процессе перекристаллизации, присоединяя МК малого размера. По мнению авторов [5], чем меньше количество зародышей, тем больше размер плоских кристаллов.

В нашем эксперименте, для получения плоских кристаллов методом перекристаллизации малоразмерных МК, значение pVg в эмульсиях 1 и 2 устанавливали, добавляя 2 М раствор бромида калия содержащий комплексные ионы серебра. Известно, что в избытке ионов брома повышается растворимость бромида серебра за счет образования комплексных ионов. Повышение растворимости ускоряет процесс перекристаллизации, поэтому мы ожидали ускорения образования плоских кристаллов. По нашему мнению, использование раствора бромида калия насыщенного комплексными ионами серебра $[AgBr_n]^{-(n-1)}$ для доведения величины pVg в эмульсиях, приводит к плавному течению процесса перекристаллизации, без растворения части или участков МК при введении избыточной концентрации ионов Br^- .

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии кристаллов полученных ОС эмульсий 1 и 2. Видно, что ОС эмульсии 1 синтезированной при величине $pVg = 3,4$ в присутствии комплексных ионов серебра не приводит к образованию плоских кристаллов, но способствует образованию двойниковых МК. Удивительно, что, в этом случае при ОС малоразмерных МК кубической огранки, совсем отсутствуют плоские кристаллы. ОС этой же эмульсии 1, если величина pVg созревания устанавливается раствором бромида калия, приводит к образованию крупных плоских кристаллов. В эмульсии 2 с малоразмерными МК октаэдрической огранки, не зависимо от присутствия комплексных ионов серебра $[AgBr_n]^{-(n-1)}$, при перекристаллизации происходит образование плоских кристаллов AgBr. Полученные плоские кристаллы отличаются хорошей однородностью по толщине и форме. Углы кристаллов сглажены.

Полученный результат показывает, что присутствие комплексных ионов оказывает различное влияние на зародыши плоских кристаллов присутствующие в эмульсиях 1 и 2. Зародыши плоских кристаллов в эмульсии 1 по неизвестной причине не смогли превратиться в плоские кристаллы, в то время как зародыши плоских кристаллов эмульсии 2 получили условия для роста однородных плоских кристаллов. Т. о., присутствие комплексных ионов серебра в эмульсии влияет не только на рост кристаллов AgBr, но и на их

образование (в случае эмульсии 1), однако механизм этого влияния неясен.

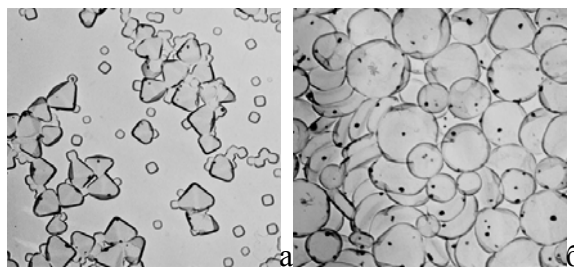


Рис. 1. Электронные микрофотографии угольных реплик кристаллов AgBr полученных при ОС изометрических МК. а) кубической огранки (pVg синтеза 3,4); б) октаэдрической огранки (pVg синтеза 1,6).

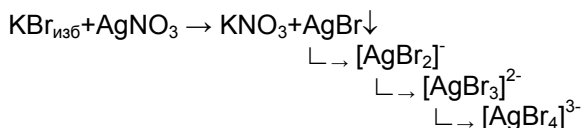
Далее мы провели исследование свойств раствора KBr содержащего комплексные ионы серебра. Смоделировали процессы, происходящие в эмульсии AgBr при высокой концентрации ионов Br^- .

Исследовали процесс образования кристаллической фазы AgBr из раствора бромида калия содержащего комплексные ионы $[AgBr_n]^{-(n-1)}$ в воде, желатине и желатиновом геле.

Приготовление и исследование стабильности раствора содержащего многозарядные комплексные ионы $[AgBr_n]^{-(n-1)}$.

Характерной особенностью галогенидов серебра является способность ионов Ag^+ образовывать растворимые комплексные соединения. Если в системе присутствует достаточное количество комплексообразователя (Br^-), то может произойти растворение всего AgBr.

В наших экспериментах мы использовали раствор KBr насыщенный комплексными ионами серебра, который получали по схеме:



Для этого брали 50 мл 2 М раствор KBr и к нему медленно малыми порциями (0,04 мл) при перемешивании и $T = 25^\circ C$ добавляли 0,005 М раствор $AgNO_3$. При введении $AgNO_3$ происходило образование фазы AgBr заметное по замутнению раствора, далее осадок AgBr растворялся в избытке KBr с образованием комплексных ионов, при этом раствор становился прозрачным. По мере насыщения раствора комплексными ионами скорость

просветления раствора замедлялась. Последней была капля раствора AgNO_3 после введения которой помутнение в растворе сохранялось в течении 5 мин. Для экспериментов использовали полностью прозрачный раствор KBr , содержащий смесь комплексных ионов серебра: $[\text{AgBr}_4]^{-3}$, $[\text{AgBr}_3]^{-2}$, $[\text{AgBr}_2]^{-}$.

Полученный раствор, содержащий комплексные ионы серебра, исследовали на стабильность. Под стабильностью понимали сохранение прозрачности раствора от воздействия растворов реагентов. В качестве реагентов использовали дистиллированную воду, 2М раствор бромида калия, 0,005 М раствор AgNO_3 . Результаты исследования сведены в табл. 1.

Табл. 1.
Образование осадка AgBr из раствора KBr содержащего комплексные ионы серебра под действием различных реагентов

Длительность хранения раствора содержащего комплексные ионы, час	Реагент		
	H_2O	2 М р-р KBr	0,005 М р-р AgNO_3
0	$\text{AgBr}\downarrow$	$\text{AgBr}\downarrow$	$\text{AgBr}\downarrow$
24	$\text{AgBr}\downarrow$	-	$\text{AgBr}\downarrow$

Оказалось, что стабильность свежеприготовленного раствора комплексных ионов серебра меньше, т. к. при воздействии любого из реагентов происходит образование осадка AgBr . Раствор хранившийся в течение суток и более можно разбавить 2М раствором KBr без образования осадка AgBr .

Модельные исследования образования частиц AgBr из раствора содержащего комплексные ионы серебра

В предыдущих экспериментах была обнаружена способность раствора KBr содержащего комплексные ионы серебра при разбавлении дистиллированной водой выделять фазу AgBr . Действуя на этот раствор водой, мы получили возможность наблюдать в оптический микроскоп за образованием фазы AgBr в избытке ионов брома. Эксперимент проводили в среде без желатины. Мы обнаружили, что возникшие на первом этапе отдельные частицы AgBr (размер частиц ~ 0,5-0,8 мкм), имели дисковидную форму, двигались под действием броуновского движения и взаимодействовали между собой с помощью сил притяжения. Следует отметить, что подобное поведение частиц присуще веществам, выпадающим из раствора в коллоидной

форме. Результатом взаимодействия частиц AgBr явилось образование структур двух видов: макрочастиц шарообразной формы и лучевых структур. Шарообразные макрочастицы были немногочисленны, росли, увеличивая объем, при соприкосновении друг с другом исчезали. На рис. 2 показаны шарообразные макрочастицы в процессе их роста.

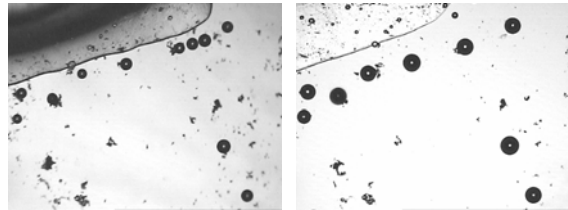


Рис. 2. Стадии роста шарообразных частиц AgBr .

Большинство лучевых структур были плоскими и имели три луча. На рис. 3 представлена оптическая фотография самоорганизованных лучевых структур из частиц AgBr , видно, что длина лучей различна и определяется количеством агрегировавших частиц.

Следует отметить, что структурообразование продолжается короткое время после образования частиц AgBr , частицы не принявшие участие в структурообразовании остаются отдельными. Выдерживание лучевых структур в растворе приводит к формированию у них огранки (см. рис. 3,в). В ходе роста лучевых структур (см. рис. 3,б) произошло расширение лучей в центральной части структуры.

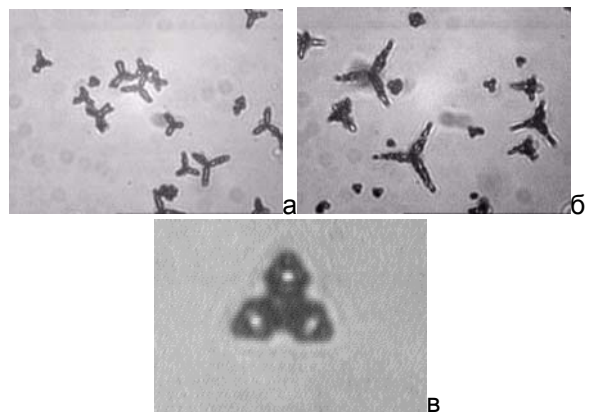


Рис. 3. Образование (а), рост (б) лучевых структур AgBr и кристалл AgBr полученный из частицы с лучевой структурой (в).

Дальнейшее изменение формы лучевых структур нам наблюдать не удалось из-за сложности хранения образца. Однако исследование форм травления плоских кристаллов

показало наличие структурного подобия форм травления плоских кристаллов и полученных нами лучевых структур.

На рис. 4 приведены лучевая структура (рис. 4,а) и формы травления плоских кристаллов AgBr полученных методом перекристаллизации.

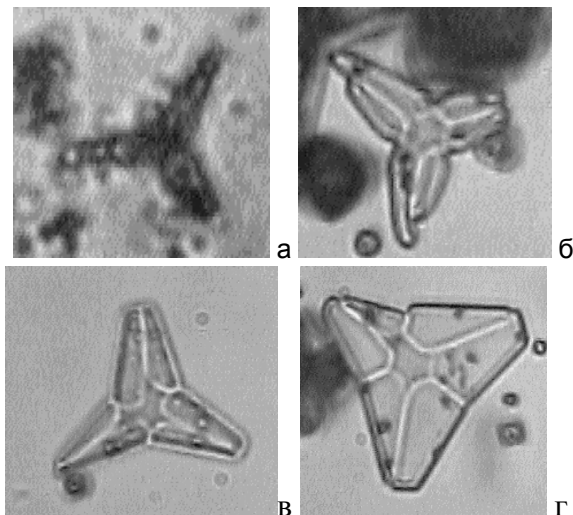


Рис. 4. Лучевая структура и фигуры травления плоских кристаллов AgBr.

Полученные результаты позволяют предположить, что наблюдаемый нами процесс самоорганизации частиц AgBr в лучевые фигуры может происходить в ходе синтеза плоских кристаллов методом перекристаллизации и являться причиной возникновения и роста отдельных крупных кристаллов AgBr.

Эксперимент был повторен в присутствии желатины. На рис. 5 показаны получающиеся в этом случае частицы AgBr.

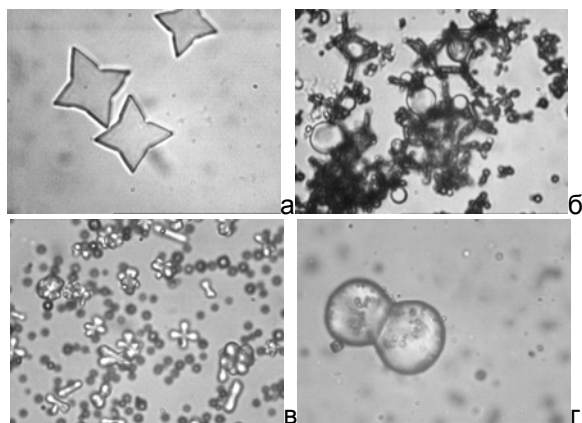


Рис. 5. Частицы AgBr получающиеся из раствора содержащего комплексные ионы серебра в водно-желатиновом растворе (а,б), в водно-желатиновом геле (в,г).

В водно-желатиновом растворе наблюдается образование не только лучевых и шарообразных структур (рис. 5,б), но и плоских пластин (рис. 5,а). В водно-желатиновом геле удалось наблюдать образование крупных пространственных частиц сложной формы (рис. 5,в,г). Эти частицы, как и шарообразные, могут разрушаться при механических воздействиях, разбавлении водой, бромидом калия и высыхании. С другой стороны при благоприятных условиях они могут перейти в кристаллическую форму. Поэтому, можно предположить, что эти частицы являются результатом самоорганизации коллоидных частиц AgBr. Пространственные структуры в зависимости от условий могут выступать как в роли источника материала для растущих кристаллов AgBr, так и в роли зародыша кристалла. Существование бромида серебра в этом переходном состоянии является очень важным для объяснения многих эффектов наблюдающихся в процессе массовой кристаллизации галогенидов серебра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из экспериментальных данных приведенных в настоящей работе, можно предположить, что в процессе доведения рВг (до значения 0,75) в системе протекают два последовательных процесса. Часть кристаллов AgBr растворяются в избытке ионов брома с образованием многозарядных комплексных ионов серебра. Возникают локальные участки системы с разными концентрациями комплексных ионов серебра. Смешивание областей приводит к выделению частиц AgBr, которые взаимодействуют между собой путем притяжения и образуют лучевые структуры. Лучевые структуры служат скелетом будущего плоского кристалла, в процессе роста лучи расширяются в обе стороны от основания, стремясь выровнять входящий угол, при этом скелет перекристаллизуется в энергетически выгодную кристаллическую форму AgBr. Затем кристаллическая масса покрывает поверхность структуры, скрывая границы росших независимо блоков и создавая ровную поверхность плоского кристалла. Шарообразные и прочие сложные пространственные структуры являются предшественниками кристаллов-двойников (рис. 6).

Полученные нами шарообразные и др. пространственные структуры не описаны в литературе. Данный факт объясняется тем, что при промывании и высушивании образцов шарообразные структуры разрушаются с об-

разованием обычных микрочастиц AgBr обладающих всеми свойствами кристаллической фазы AgBr. Степень кристалличности пространственных структур определить сложно, т. к. они не выдерживают сушку. Желатина является хорошим стабилизатором для пространственных структур. В водно-желатиновой среде структуры вполне стабильны, выдерживают хранение, разбавление и промывание водой.

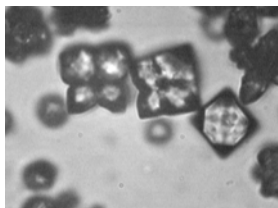


Рис. 6. Кристаллы AgBr.

Мы полагаем, что из-за низкой растворимости бромида серебра при образовании фазы AgBr возникает множество частиц коллоидного размера, адсорбирующих ионы среды и молекулы желатины, стабилизирующие их поверхность. При этом обмен ионами между частицами затруднен, и укрупнение частиц идет путем концентрирования коллоидных частиц на границе раздела фаз, например газ-жидкость. Пространственные структуры, не смотря на их размер, часто плавают в объеме раствора, их плотность сравнима с плотностью водно-желатинового раствора. Они не фотолизируются и не восстанавливаются в растворе проявителя. Нарушение замкнутости частицы (при нагревании, титровании р-ром AgNO_3) ведет к образованию кристаллического бромида серебра на границе ямки травления.

Используя полученные данные можно объяснить эффекты, наблюдающиеся при перекристаллизации эмульсий 1 и 2.

Установление величины r_{Br} , при перекристаллизации малоразмерных МК кубического габитуса раствором KBr насыщенным комплексными ионами серебра, сопровождается образованием коллоидных частиц AgBr. Однако, из-за высокой концентрации малоразмерных МК в эмульсии 1, частицы AgBr не взаимодействуют между собой. А наблюдаемое нами увеличение двойниковых МК можно объяснить тем, что, эти частицы служат зародышами изометрических двойниковых МК.

Мы полагаем, что обнаруженные сложные формы существования коллоидного бромида серебра образуются не только из раствора комплексных ионов серебра, но и в

ходе массовой кристаллизации методом контролируемой двухструйной кристаллизации при интенсивном перемешивании, и особенно, в избытке ионов брома, т. е. в условиях, когда образуются зародыши плоских кристаллов. Возможно, зародыши плоских кристаллов и коллоидные частицы AgBr близки по химической природе. Тогда в случае перекристаллизации малоразмерных МК эмульсии 2 зародыши плоских кристаллов уже присутствуют в системе, до введения в систему раствора насыщенного комплексными ионами серебра. Поэтому когда мы вводим в систему новые частицы, образующиеся при разрушении комплексных ионов серебра, они взаимодействуют с зародышами плоских кристаллов. Как видно, по микрофотографии (см. рис. 1,б) получаемые при этом плоские кристаллы более однородные по форме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что присутствие комплексных ионов серебра влияет на процесс перекристаллизации малоразмерных МК. МК кубического габитуса перекристаллизуются с образованием изометрических двойниковых МК.

Из раствора насыщенного комплексными ионами легко выделяются частицы AgBr при нарушении равновесия. Образующиеся частицы ведут себя как коллоидные. Они взаимодействуют между собой с образованием лучевых структур, обладающих подобием с некоторыми формами травления плоских кристаллов.

В присутствии желатины образуются сложные пространственные макроструктуры, существующие только в водной или водно-желатиновой среде. При нагревании, высушении структуры разрушаются или кристаллизуются в кристаллический AgBr.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berry C. R., Marino S. J., and Oster C F., J. Photogr. Sci. Eng. – 1961. – V. 5. – P. 332.
2. Berriman R. W., J. Photogr. Sci. – 1964. – V.12. – P. 121.
3. Kazunaka E., Makoto O., J. Photogr. Sci. – 1988. – V. 36. – P. 182.
4. Sotnikova L.V., Larichev T.A., Sechkarev B.A. and others, International Symposium on Silver Halide Technology "At the Forefront of Silver Halide Imaging". – California.: USA, 2004., P. 123-126.
5. Ларичев Т.А., Кагакин Е. И. ЖНиПФ. – 1996. –Т. 40, вып. 1.- С. 3-8.