

摄影学理论

(第一分册)

凯纳斯·米斯 著

中国电影出版社

摄影学理论

(第一分册)

(美国) C. E. 凯纳斯·米斯主编

刘海生 凌晓君 译

中国电影出版社

（北京）

C. E. KENNETH MEES
THE THEORY OF THE
PHOTOGRAPHIC PROCESS

本書根据美国麦美倫圖書公司
1954年版第一次印刷本譯出

內 容 說 明

本書根据1954年修訂后的美国凱納斯·米斯主編的原書第一部分譯出的。內容共分三章；第一章叙述感光乳剂的成分，討論乳化、成熟、結晶、再結晶以及凝膠所起的作用等原理。

第二章專門分析各种感光材料中的鹵化銀顆粒的大小。第三章是研究凝膠的各种性能，例如：粘度、凝固点、熔点、膨脹等等。此外还对凝膠的各种制备方法以及乳剂中所加的硬化剂等方面作了进一步地探討。

總本書后尚有四个部分，待以后陸續出版。

攝 影 学 理 論

(第一分冊)

凱納斯·米斯著
刘海生 凌曉君譯

中国电影出版社出版

(北京西單舍飯寺12号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 089 号

北京外文印刷厂印刷 新华書店发行

開本 850×1168 公厘 $\frac{1}{32}$ · 印張 3 $\frac{1}{8}$ · 字数 106,000

1957年6月第1版

1957年6月北京第1次印刷

印数 1—4,500 册 定价 (11) 0.70 元

統一書号：15061·12

緒 言

摄影过程包含以下的工序：借镜头在含有感光物質的层上形成潜影。曝光以后，用化学处理方法使感光层显影，产生可見影象，再溶去未經曝光而沒有起变化的物質，这一程序称为影象的定影。这样获得的影象常称为負象，原景物的明亮部分在負象上变成黑暗，而黑暗部分却变成明亮。把負象印在另一感光层上，又产生一个可見影象，称为照片或正象。这一过程中并未取下在原景物上的各种彩色，而是用單色的負象和正象来表現它們。

可以用特殊的摄影过程摄制彩色照片。这些过程是联合几个單色的摄影过程，用各种比例不同的三原色来摹演景物中的彩色。

摄影过程的理論，包括研究使用的感光层的本性、控制它們对光的感应的因素、它們感受光的作用后所起的变化、显影作用的本性、以及所得的影象的性質和它在影調上与原景物的影調間的关系等等。

現代的摄影过程中，感光材料几乎都是銀的一种化合物。鉄、鉻和其他几种金屬的化合物以及某几种有机化合物例如重氮化合物也感光，但后者曝露于光下就会分解。鉄和鉻會被广泛应用于印制照片；但是本書中所研究的摄影过程却專指各种銀化合物的感光过程，并且書中討論的感光材料都是由悬浮在凝胶层中的鹵化銀形成的。

第一版序言

近五十年来，从事研究摄影过程的科学工作者所积累的極丰富的知識，只是散見于几种文字的文献和許多种类的杂志中。本書的目的是为这一主题提供一本綜合的手冊，介紹各种文献及其各种結論的摘要。

这项工作需要許多專家合作，才能实现；著者在这方面僥倖获得柯达研究所的同事們的通力合作。

本書中有一个省略的地方必須加以說明。講述摄影理論的書中应附有制造乳剂的一章，討論各种制造方法，以及它們对成品的效应。但著者对于这项题目的知識是由参与机密取得的。因此，無权把这项資料公开发表。

C · E · 凱納斯 · 米斯

于紐約州洛吉斯特

1942年7月

修訂版序言

自从“摄影学理論”的第一版于1942年問世以后，这一方面又有了很大的进展。因此，第二版經過彻底修訂，大部分重新改写。各章的内容和次序也有变动，并且增添了“帶电質点对于感光乳剂的作用”、“X射綫所产生的潜影”及“彩色胶片与照象紙的感光学”等章。“录音中的摄影方面”一章則已刪去。第一版中历史材料也刪去不少，以便为新材料騰出篇幅。

修訂版由著者和美国紐約州洛吉斯特与英国哈罗兩地的柯达研究所的同事們合作改写。目录中載有各部的主編和各章著者的姓名。

C · E · 凱納斯 · 米斯

于紐約州洛吉斯特

目 次

摄影材料

主編 J·A·李耳梅克斯

修訂版序言

第一版序言

緒 言

第一章 感光材料 H·貝 恩 斯
R·斯 陶 弗 (1)

第二章 鹵化銀顆粒的大小 R·P·勒夫蘭德 (17)

第三章 凝膠的制备和性質 J·罗 賽 尔 (38)

附 录 中英文名詞对照表 (81)

譯者的話 (92)

第一章 感光材料

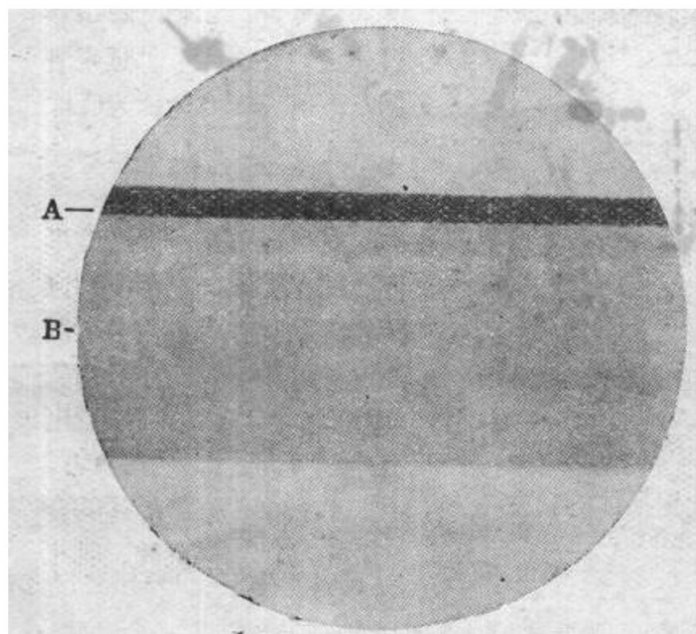


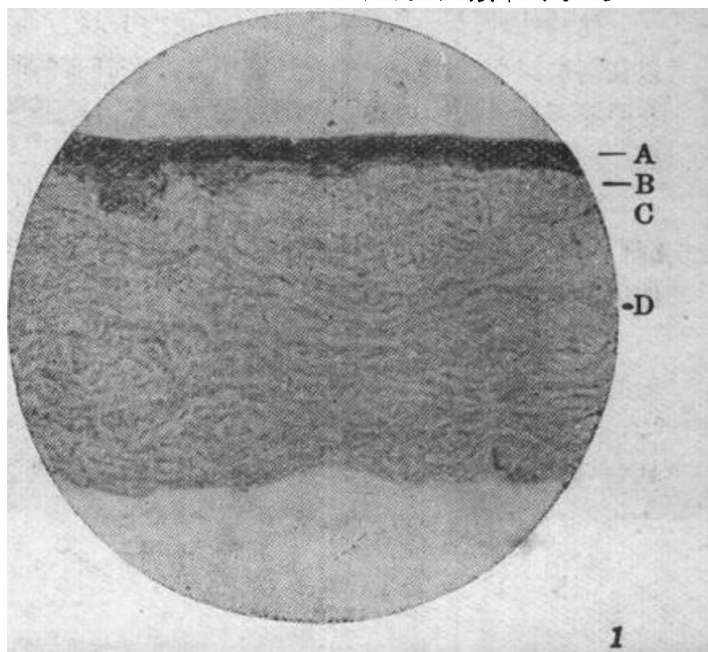
图1 胶片截面的显微摄影，約放大500倍。A为乳剂；B为片基

本書中所討論的感光材料为分散在胶体媒質內的鹵化銀微晶体，胶体媒質一般都是凝胶。这种分散体称为感光乳剂，是在适当的支持体上涂成薄层而使用的，例如玻璃、紙、或片基（图1、2）。

如果在显微镜下檢視一滴稀釋的乳剂，可以看到鹵化銀晶体的輪廓分明，大小从可見限度起以至最大直徑約为5微米止；高感光度底片乳剂中平均直徑約为1微米（图3）。

乳剂的感光性質决定于个别顆粒的成分和結構、它們的晶形、以及产生各种大小的顆粒和大小分布的沉淀作用与处理过程等条件。凝胶的存在大大地改变了沉淀物的本性（第三章）^{1,2}。

图2 放大紙截面的显微摄影，約放大500倍。A为表面涂层；B为乳剂；C为氧化鋁底层；D为紙的纖維。



各种感光乳剂内所含银盐的成分，可能是纯氯化银或纯溴化银，但通常是氯化银和溴化银的混合物，或者是碘化银和溴化银的混合物。氯化银或

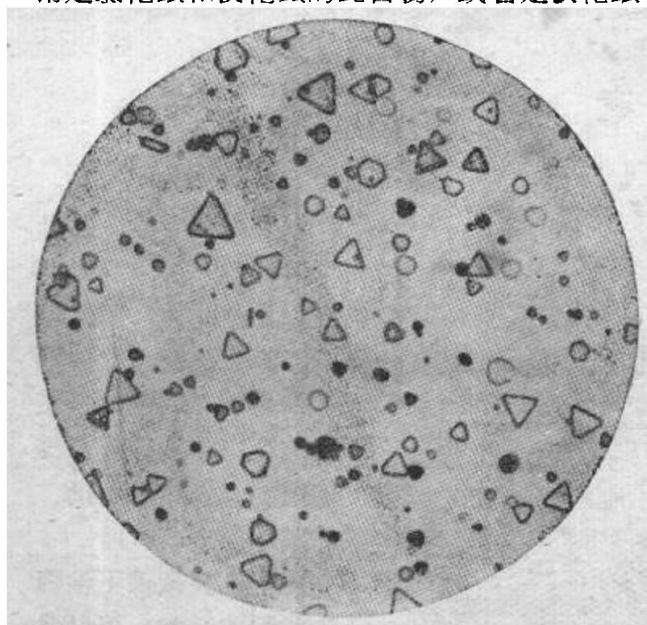


图3 底片乳剂内卤化银晶体的显微摄影，约放大2,500倍

溴化银的乳剂常涂布在纸基上。含有各种百分比碘化银的溴化银乳剂一般都有较高的感光度，它们常涂布在玻璃或赛璐珞片上。感光乳剂常按其感光性能称为底片型或正片型，底片型材料比较敏感。

制造乳剂是一门高度专门化的工艺学，它牵涉到应用物理化学和有机化学范围内的原理和学识。在下列依次施行的工序中，可以认出几个明显的这种处理过程：

1. 卤化银微晶体的合成和分散，包括沉淀、乳化和成熟各工艺阶段。

2. 从乳剂内除去过量的可溶盐类，这过程常用水洗。

3. 称为再成熟的热处理，以获得所要求的感光度。

这些处理过程中的某几项，实际上可以合并成一道工序，并且有时候可以在制造过程中减少一个或几个步骤。在许多情况下可用未经水洗的乳剂涂在照相纸上，因为可溶盐类很容易地被吸入纸基内，所以它们不在乳剂层结晶。

为了配制成适当的感光分散体，在有乳化剂（普通都是凝胶）存在下，混合卤化物（碱金属卤化物）和银盐（通常是硝酸银）的溶液，使其起反应作用，沉淀出乳化的卤化银。

最好是在固定的温度、浓度和添加的次序及速度等条件下混合卤化物和银的溶液，以求产生所需的分散体。第一成熟阶段与沉淀及乳化过程同时发生，或者紧接着在其后发生，这一成熟阶段包括在有卤化银的溶剂存在下维持着分散状态，容许个别微粒聚结和再结晶，以达到所要求的晶体（颗粒）大小。

获得所要求的成熟程度后，就可以加入补加的凝胶，再使乳剂冷却，结

成堅固的膠凍。此後將膠凍分成碎塊，通常是用壓力將其擠過一種網格，再借滲透擴散作用用冷卻的水從乳劑內洗去可溶性鹽類，包括由沉淀反應所產生的鹼金屬硝酸鹽和過量的鹼性鹵化物。

兩個成熟階段所產生的效應並不相同。第一個階段是為了確定鹵化銀顆粒的大小和分布；如契比索夫和米哈依洛娃²指出，在再成熟過程中，鹵化銀的分布即或受到影響也是很微小的。

水洗之前，乳劑的感光度一般極低，並且反差也低；在再成熟階段內，由於凝膠內原有的增感物質、或者是作為補充這類物質而加入的其他增感物質，在加熱時便起化學反應，促使顆粒的感光度發生重要的變化。這類增感反應將在第四章內更詳細的加以討論。

乳化及成熟

乳化和成熟過程決定乳劑的顆粒大小分布，因此也就是決定乳劑的可能感光度、反差和其他感光性能，但必須經過適當的再成熟處理後，才能夠實際上獲得這些性能。

前面已經講過，底片乳劑一般都含有按某一比例與鹵化銀混合的碘化銀，其含量從零起以至最高量約為10克分子百分數。碘化銀可以在乳化或成熟過程中的任何時候加入，但一般都在沉淀以前與鹼金屬的鹵化物混合。碘化銀對於溴碘化銀乳劑感光性能的影響相當複雜。碘化銀的溶解度低於溴化銀的溶解度，所以它有促使產生微粒乳劑的傾向，而且含有較小濃度碘化銀的溴化銀乳劑，在感光度和反差方面，都高出顆粒大小與其相同的純溴化銀乳劑。碘化銀比較溴化銀不易被顯影劑還原，因此含較大濃度碘化銀的乳劑有耐較長時間的顯影和產生低的反差的傾向。

乳劑依沉淀的方式分成兩類：中性乳劑和加氨乳劑。製造中性乳劑時，先在含有膠化凝膠的水中溶解大量化學數量上過量的鹼金屬鹵化物，然後在控制着的條件下加入所需要的銀鹽溶液，即硝酸銀的水溶液。過量的鹼金屬鹵化物幫助膠溶作用，並且因為它是鹵化銀的溶劑，所以能夠容許沉淀物發生再結晶和奧斯特瓦爾德成熟。這種成熟的作用在較高溫度或較長時間下增強，因此時間較長的沉淀和成熟以及較高的溫度產生顆粒較粗的乳劑。顆粒的平均大小愈大，感光性能也愈高⁴，因而高感光度乳劑是在較慢的沉淀、較長的成熟時期或較高的溫度下得到的。

加氨乳劑是在沉淀和成熟時加入氫氧化銨製成的。氨對於銀離子有強烈的絡合和增溶傾向，並且加速成熟作用。氨可以加入鹵化物溶液內，或者比較普遍應用的是用氫氧化銨將硝酸銀溶液變成銀氨絡合物，再注入鹵化物溶

液內。与碱金属卤化物起反应时，氨被釋出，而卤化銀則变成沉淀，并且由于氨和过量可溶卤化物的溶剂作用，經受奧斯特瓦尔德成熟。

謝培德、白拉德和毛艾斯^①把溴化銀的溶解度作为过量溴化物濃度的函数而进行計量，他們发现(图 4)：在可溶溴化物濃度很低时，卤化銀的溶解度到达一个最小值，随后随着可溶溴化物濃度的增加而上升(图 4)。感光乳剂一般都在化学数量上相当过量的可溶卤化物存在下沉淀，这过量的可溶卤化物对于卤化銀起較大的溶剂作用，因而使顆粒成熟較速。品克斯和柏珂拉可⁵也計量氯化銀：氯化鉀：水的体系，得到类似的結果。根据李阿利可夫和毕斯庫諾娃⁶的报告，含有氨和溴化鉀的溶液內，硝酸鉀也增高溴化銀在成熟过程中的溶解度。

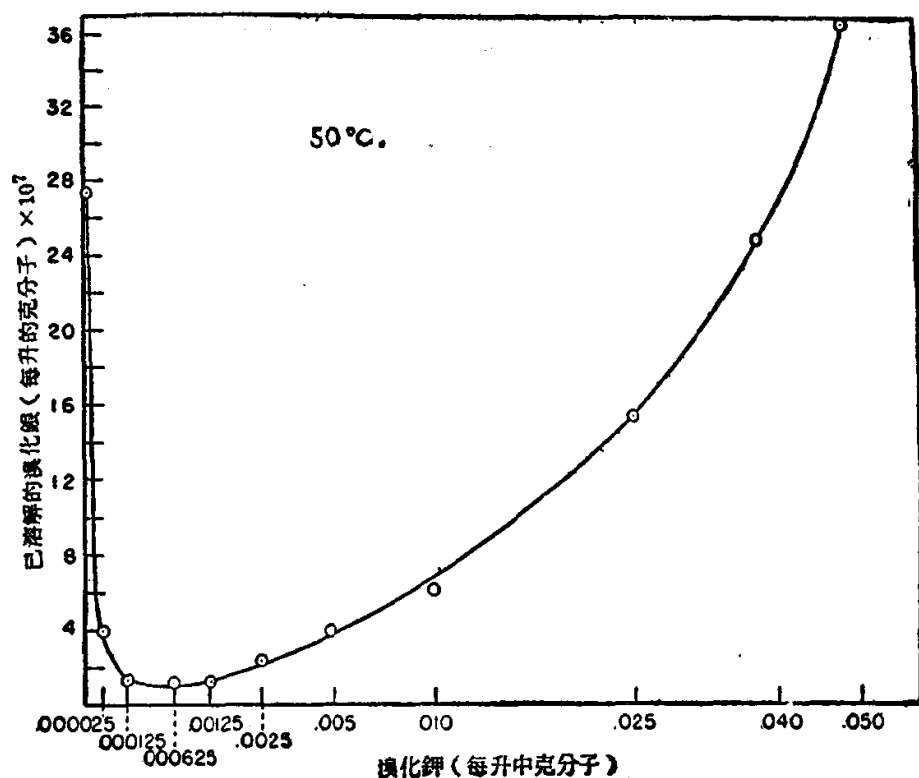


图4 溴化銀于50°C下在溴化鉀水溶液內的溶解度

摄影工艺学中各种專用乳剂有專門的制备配方。阿孟—布拉斯⁷列举了几种用途不同的商品乳剂配方的例子，說明它們的化学当量比例，以及X射线胶片、軟片、原子核質点干板和四种照相紙乳剂的沉淀及成熟順序。

① 私人通訊。

凝胶溶液中的沉淀

乳剂制造中的沉淀条件因有凝胶而复杂化。凝胶为已知的最佳保护胶体之一。它对于溴化银的沉淀的影响极为显著。在普通情况下，百分之一当量（ $1/100N$ ）的溴化钾和硝酸银溶液，在混合后就立即呈现似云雾的混浊状。但有凝胶时，甚至十分之一当量（ $1/10N$ ）的溶液也产生透明的黄色溴化银胶态悬浮体，在一个时期内保持透明。

感光乳剂需要相当浓的反应物溶液，在两个不同的阶段内产生感光晶体颗粒，混合以后，产生高度的过饱和，随着就是形成为数极多的核，直到它们生长至过饱和告终为止。这就是第一阶段。第二阶段，即前面已讲述的成熟，包含集聚和融合，以及较小微粒的溶解和再沉积于较大微粒上。结果产生可在显微镜下看见的轮廓分明的晶体。最后，这些颗粒又经过聚结和再结晶。屈福理和谢培德¹、谢培德和兰勃特^{26,3}、及契比索夫的研究工作，都证实溴化银沉淀有这三个阶段存在。

核的生成和晶体的生长过程极其复杂，即使结晶体系比较简单和有规律，也尚未被人很好的理解。因此，制造乳剂过程中的沉淀和颗粒成长的第一阶段中所包括的各种因素，尚不能彻底领会。虽然如此，还是可以讲述几个一般观察到的事实，并且能够部分地说明其理由。感光乳剂中的晶体一般都是八面体的形式的（111）面。晶体的实际形状差别极大，决定于生长是否向三方面平均发展，或者只限于两方面或甚至单方面发展。第一种情况下产生正常的八面体，第二种情况下产生片状，第三种情况下产生针状。各种变化都可以认为是由于各面的生长或扩展有所不同而从正常的八面体衍变出来的。把一个八面体放在纸上，从它的各边缘为界的内部面积平行投射的影子是一个正常的六边形，如图5，稍加研究之后，就能分辨出八个小平面。因此BDF是一个面，BCD是另一个面。假定所有的面的生长率都相同，晶体的大小增加，但还是正常的八面体。如果假定象BDF和ACE这一对相对的面有独特的生长率，比其他三对的生长率较小，就形成正常六角形的片。除此以外，假定ABF、BCD和DEF三面的生长率不同于和它们相对的CDE、AEF与ABC，就形成有长短的交错边的等角六角形。在极端的情况下，产生三角形轮廓（图6）。

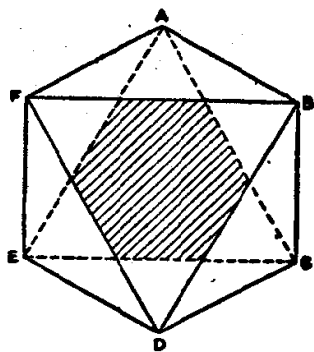


图5 正常八面体的投影图显示正常六角形的发生

发展健全的晶体面，其面积与其生长率成反比。取得原料最快的面向外发展，伸展和放大相邻的面，但这些面的本身仍然是小的。除两个基本面以外，当其他各面的生长都受到压制时，就产生针状。这两个基本面向相反的方向生长，产生长条晶体，晶体的侧面只是膨胀一些（图7）。已经知道还有情况更为复杂的针状生长。

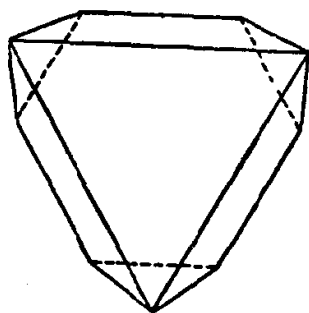


图6 等角不规则六角形的发生图解

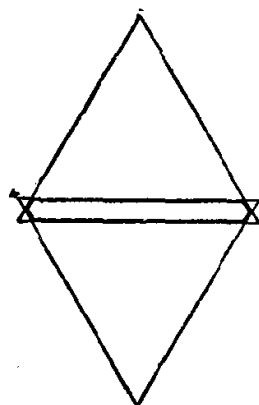


图7 针状晶体的发生图解

吉勃斯¹⁰、居里^{11a}和奥尔夫^{11b}声称：晶体最稳定的形状为一定的晶体体积含最小表面能的形状。所以晶体在母液中的生长与它的表面能的变化有相联关系；各面间的毛细常数有一定的特殊分布时，晶体就遵循这种形状生长，即在这种形状之下，晶体的总表面能是最小量的。这种说法称为吉勃斯—居里—奥尔夫最小表面能原则，可用下列公式代表：

$$E = K_1 \cdot F_1 + K_2 \cdot F_2 + K_3 \cdot F_3 + \dots + K_n \cdot F_n$$

其中 F_1 、 F_2 、 F_3 …… F_n 为晶体各面的面积， K_1 、 K_2 、 K_3 …… K_n 为其相应的毛细常数，而一定体积 V 的晶体的总表面能 E 必须为最小量。

布莱维斯定律说明了晶体的面的发展与内部结构间的关系，并由唐耐和哈克¹²根据多次观察晶体生长的结果加以改良。布莱维斯定律指出：最常观察到的形状就是密布阵点的平面。根据唐耐和哈克的判据，氯化钠的结构形状之中，其相对重要性就是照(111)、(200)、(220)、(113)、(133)等等的顺序，相当于它的空间群中所容许的X射线反射。虽然溴化银上发展(111)面，但是氯化钠上常见到的是(200)面。显然，在象氯化钠类的强烈离子型晶体上，对于面的稳定性来说，电的中和性比密布更重要。另一方面，假定最稳定的面因故只包含一种类型的离子，便发展(111)面。

范勒顿¹³指出，若在含氯化钠的溶液内加入大量的脲，晶体就象加氨成熟法的乳剂颗粒一样，生长成八面体。这是由于脲中所含强烈极性 NH_2 基



被吸附在八面体的面上，而使立体面能自由生长。謝培德主張：普通的氨和过量 KBr 形成下列的絡合物



被吸附在八面体面上，因而在乳剂的成熟过程中起着类似的作用。此外，含有 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{NH}_2$ 基的凝胶可能也起同样的作用。

一般說来，晶体上出現指数較低的面，与下述事实有关，即当晶体表面为梯級形时，加至晶体表面的一个原子的能級，比晶体表面为平坦时更低。由于高指数的面实际上是由梯級組成的，因此它們有生长迅速而消失的趋势。

容許晶体生长时，晶体附近的溶液必須有过飽和現象。某些理論的推測假定晶体面的生长率与該面上的过飽和現象有关。但本恩¹⁴根据实验指出：生长率和过飽和現象之間沒有簡單关系。他观察到晶体的生长是每一次生长一层，而且是从面的中心开始，但該处的过飽和現象却是最低的。因为控制溶質的扩散流的濃度梯度在面的中心內最大，所以本恩認為生长的起因是由于这些梯度。

在試行解釋过飽和現象与晶体的生长之間沒有相互关系这一事实（理論的生长率应比实际观察到的高出好几倍），并試圖說明晶体的机械性質，佛蘭克¹⁵考虑到螺旋形脫节对于生长的影响。面上正常出現的螺旋形脫节提供条件，使原子在适当的过飽和值下能够容易添上。不論螺旋形脫节是否是晶体的生长的必要基础，任何晶体的生长呈現所观察到的形狀，必定有某种缺点存在，这是公認的事实。

当各向同性的（立方体）晶体在高度各向异性的环境下生长时，即例如在結晶皿的底上，假如晶体生长成似乎說明它們的內对称比它們实际的內对称还低的平片狀，也并不足以為奇。从攪拌極均匀的溶液中沉淀出来的片狀溴化銀，其面上所以有各向异性的发展的理由，便不如此的明显。但是这种生长可能由被吸附的雜質或由某种缺点开始，而它們可能比理想的晶体結構有比較不完整的对称構型，而这構型可能强烈地影响晶体的生长。

成 熟

一粒微粒併吞另一粒微粒而增长是众所周知的事实。例如測定乙二酸鈣时，在鈣溶液中加入乙二酸胺和氨以后形成的沉淀物，常放置一夜，任其下沉，使晶体变粗，可以較容易地用濾紙濾出。如果讓凝胶—溴化銀乳剂成熟，它的晶体或顆粒的大小也同样的长大。这种长大可能在加入反应物以

后经过了一个很久的时期才发生的，供較大微粒生长的唯一来源，就是較小微粒的溶解以及最后的消失。用显微镜檢視結果表明这正是所发生的情况，当較大晶体生长时，較小顆粒就消失。这种物理学的原因并不难懂，但是这种变化的精确数学分析却需更多的研究。大量的固体物質是由內聚力結合在一起，最后是由結構內的离子間的力量將其保持在一起。若將一固体压成粉末，这不單是做了变成热量而消散的磨擦工作，并且还消耗了能来分裂格子。分的越細小，所吸收的能越大。这能是潜伏的，儲藏在碎裂的表面上，表面上的原子只部分被补偿的化合价原子所包围。如果粉末的微粒能紧密的合攏^①，它們能够粘附，而以热的形式釋出表面能。因此，若將这粉末狀物質与能溶解它的液体接触，而液体又与大量的这种物質接触，粉末就会溶解而沉积在結实的部分上，因为这牽連到一个放热的变化。这种过程一般称为奧斯特瓦尔德成熟，因为是奧斯特瓦尔德¹⁶在研究氧化汞和碘化汞的稳定和亞稳定的形式时，首先指出这成熟的意义。亥姆霍茲¹⁷、赫萊特¹⁸、W·琼斯¹⁹、M·琼斯和派丁頓²⁰及范勒頓¹³陈述了倒生长与微粒收縮的一般理論，特别是关于悬浮在飽和蒸汽中的小滴液体，并由奈斯特²¹及屈福理与謝培德¹作成摘要。

凝胶發揮一种保护胶体的特殊本領，因它不仅能压制生长，并且还能完全阻止結晶。因此，沉淀物不但必須获得足量的原料来生长，它和它的附加

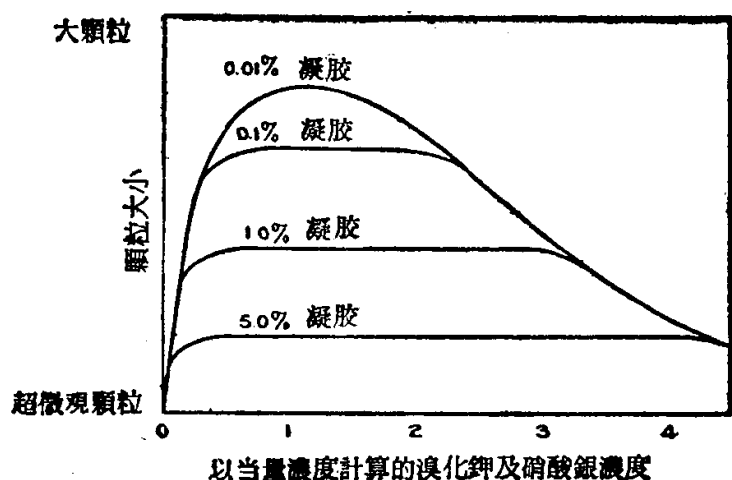


图8 表示沉淀时期中沉淀物的顆粒大小于凝胶濃度的关系的曲綫

物还必须靠近結構的壁自己定向，而通过吸附层的迁移却为吸附的凝胶擋住。显而易見的推論，也由实验証实，就是只有攪拌凝胶才能产生正規的結晶沉淀。晶体結構发生机械上的破裂（也許立即恢复

① 在正常情况下，这受表面上的气体膜和氧化物层的阻碍。鉑和新切割出的橡皮表面能够粘附，因为它们不受到这种沾污。

常态),而晶体自强制对流取得养分。屈福理和謝培德作成图解,如图8所示,表明增加凝胶濃度对于溴化銀沉淀物的分散性和顆粒的大小的影响。在特殊的制备乳剂的情况下,凝胶使顆粒均匀地生长,而不任其长成大的树枝狀晶体。

顆粒除在沉淀期和奧斯特瓦尔德成熟期内正常生长(发生在乳剂中含有溴化銀的溶剂而成熟时)以外,还可以經再結晶和聚結而再变形。这过程可由图9中取材自謝培德和蘭勃特^{2b}的文章內的图解說明。奧斯特瓦尔德成熟中,每一微粒都被双靜电层所包圍着,这层內含有这一固体的定位尚不完善的离子和起增溶作用的溴化鉀的离子。当这些离子差不多定位时,也就差不多与水化合了。与水化合的离子的电矩,視被假想的單分子膜包圍住离子的水偶極的数目而定。这电矩吸引离子,并将离子固定在晶体格子內,由此决定生长率。

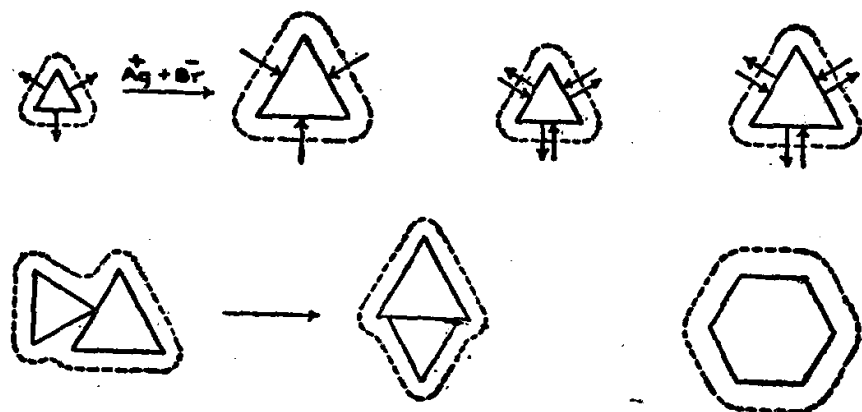


图9 成熟、聚結及再結晶过程的图解

奧斯特瓦尔德成熟中,在理論上,有水从生长中的顆粒向溶化中的顆粒轉移,以至顆粒之間被这样造成的中和环境分隔,因而聚結时只发生極少数的碰撞。但是如果各双电层在特性上变成与离子的水合作用相似(它們在成熟过程繼續下去时的确发生这种情况),兩个性質相同的球狀液体就会聚結,因而每一顆粒的双电层就会破裂,形成包圍两个顆粒的單电层。最后,分子定位开始,因为双电层并不阻碍这一过程,于是发生减小表面的趋势,因而产生單粒的大晶体。

根据謝培德和蘭勃特的数据,顆粒生长的一般定律是 $\frac{dn}{n} = kdt$,其中 n 是時間 t 內一定大小的級內所含的顆粒数目; k 是常数,視可溶溴化銀的濃度而定。此外尚可証明 n 与顆粒的其他参数有关,例如顆粒的投影面積及半徑等,而从这些参数就可以推导出顆粒大小頻率的关系。

鹵化銀沉淀的本性

鹵化銀是已知的溶解度最小的銀鹽之一，与硫氰酸銀、硫化銀一起，形成溶解度按下列順序依次递减的一系列銀鹽：氯化銀、硫氰酸銀、溴化銀、碘化銀和硫化銀。这些銀鹽能迅速地从复分解反应中沉积出，以致其沉淀成为極細微的顆粒。直到用X射綫分析²²粉末的方法經改善后，威尔賽²³才証明了鹵化銀永远是微晶体的。用与鹵化銀形成可溶絡合物的物質，如溴化鉀或氨等，使含有濃度很低的游离銀离子和鹵离子的溶液能不断地供給銀离子和鹵离子，便可获得能在顯微鏡下或竟用肉眼可以看見的晶体。如此获得的晶体屬於立方晶系，但其外形可能視它們在其中生长的溶液的成份而定。用溴化鉀作溶剂时，产生八面体面，而晶体呈三角形及六角形輪廓；用氨作溶剂时，一般都产生八面体面，但也曾获得立方体面。

如果混合能产生沉淀的两个溶液，其相互作用的情况，自一个溶液的第一滴与另一个溶液的第一滴相遇后，即起递增的变化。虽然这两个溶液在开始混合时，每一單位体积內含有等量的盐类，但溶液因形成不溶解产物而逐漸变淡。因此，以后产生的沉淀是由一个本身濃度較低而其內反应产物濃度却逐漸增多的媒質中生成的。

沉淀时的情况可用人工变更。如用較少的水溶解反应物之一，会使两个溶液的濃度不同，但所含的盐量仍相等。在这种情况下，所形成的大部分沉淀物都沾有过量的濃度較高的試剂。若用不等量的溶液进行沉淀，这一效应更增强；在終了时，固体产物就沾有过量的反应体之一。

以上各种情况在制备乳剂时都可能发生，虽然产生的都是鹵化銀，然而其性質可能有很大的区别。这可用現有的化合作用及晶体結構的理論来解釋。

在十九世紀的后半期，承認元素化合量的定比定律和倍比定律导至簡單的机械的化合价观念。一个原子可以照它的化合价与另一元素的一个、两个、三个、或至八个为止的原子結合。化合物是它所含的分子之和，因而它的成分等于分子的成分。銀和溴都是一价的，任何量的溴化銀化合物，每單位含有X数的銀原子和恰为X数的溴原子。照現在所知道的，銀和溴之間克原子化合量，为銀（107.88克）和溴（79.9克）各含約 6.02×10^{23} 个原子，这可能被想象为成对的銀原子和溴原子的个别联鎖作用，而每一对的結合都是个别发生的事，与鄰近的其他結合無關。因此，一般的配对中是否尚有任何一种組分的几个过量原子剩余，似乎都不会改变已形成的产物的本性。过量的原子可能只是被摺斥于外，而剩留于溶液中。